



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

ULB

# **Synthese und Evaluierung neuer bifunktioneller Antioxidantien zur thermo-oxidativen Langzeit-Stabilisierung von Polypropylen**

Fischer, Johannes

(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00012659>

Lizenz:



CC-BY-NC-ND 4.0 International - Creative Commons, Namensnennung, nicht kommerziell, keine Bearbeitung

Publikationstyp: Dissertation

Fachbereich: 07 Fachbereich Chemie

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/12659>

---

# Synthese und Evaluierung neuer bifunktioneller Antioxidantien zur thermo-oxidativen Langzeit- Stabilisierung von Polypropylen



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

**Dissertation**

von

**Johannes Fischer, M.Sc.**

Erstgutachter:	Prof. Dr. Matthias Rehahn
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2020

---

---

**Tag der Einreichung:** 04. August 2020

**Tag der mündlichen Prüfung:** 19. Oktober 2020

Fischer, Johannes: Synthese und Evaluierung neuer bifunktioneller Antioxidantien zur thermo-oxidativen Langzeit-Stabilisierung von Polypropylen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-126598

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Oktober 2020

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licences>

---

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2016 bis November 2019 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn (Technische Universität Darmstadt) am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in der Gruppe Additivierung durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

#### Posterbeitrag

---

J. Fischer, E. Metzsch-Zilligen

**“OIT – Fast detection of antioxidant performance in polyolefins”**

14. Tagung des Arbeitskreises Polymeranalytik, 22.03.2019, Darmstadt, Deutschland

#### Publikation

---

Fischer, Johannes; Metzsch-Zilligen, Elke; Zou, Mingyi; Pfaendner, Rudolf (2020):

**A novel class of high molecular weight multifunctional antioxidants for polymers based on thiol-ene click reaction.**

In: Pol. Degr. Stab. (173). doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109099.

#### Patentanmeldung

---

- DE102017220555A1
  - WO2019096868A1
  - TW201925180A
-

---

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn*, meinem betreuenden Professor an der TU Darmstadt, für die Ermöglichung meine Promotionsarbeit in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut LBF anzufertigen.

*Herrn Prof. Dr. Rudolf Pfaendner*, vom Fraunhofer-Institut LBF, danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit meine Dissertation in der Gruppe Additivierung anzufertigen. Für sein stetes Interesse an meiner Arbeit, seine Hilfestellungen und inspirierenden, fachlichen Diskussionen danke ich ihm sehr. Weiterhin danke ich ihm für die Übernahme des Korreferats.

Der Gruppe Additivierung möchte ich für die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre, den ausgezeichneten kollegialen Zusammenhalt und die große Hilfsbereitschaft danken. Insbesondere danke ich *Frau Dr. Elke Metzsch-Zilligen* für die gruppeninterne Betreuung und die Durchsicht der Arbeit. Weiterhin danke ich allen *Kollegen* vom Fraunhofer-Institut LBF, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben. Danke für die tolle Zeit!

Außerdem möchte ich allen *Studierenden* danken, die tatkräftig und engagiert im Rahmen von Vertiefungspraktika zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich *Heiko Aschenbach*, *Kabelan Thavayogarajah*, *Jannik Mayer* und *Dominik Völler*.

Meinen Kommilitonen und langjährigen Weggefährten *Christoph Schultheis* und *Matthias Klöden*, danke ich für die vielen horizonterweiternden Gespräche und eine unvergessliche Zeit während der Höhen und Tiefen unseres Studiums.

Ein sehr herzlicher Dank gilt meiner *Familie* und meiner Freundin *Linda*, für die langjährige Unterstützung, Motivation und die unerschöpfliche Nachsicht während meines Studiums und der Promotion.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	III
1. EINFÜHRUNG .....	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK .....	3
2.1. ALTERUNG VON POLYOLEFINEN.....	3
2.1.1. <i>Alterungsursachen</i> .....	3
2.1.2. <i>Alterungsvorgänge</i> .....	3
2.1.3. <i>Alterungserscheinungen</i> .....	4
2.2. AUTOXIDATION.....	5
2.3. EIGENSCHAFTEN UND ALTERUNG VON POLYPROPYLEN.....	6
2.4. THERMO-OXIDATIVE STABILISIERUNG VON POLYOLEFINEN.....	9
2.5. ANTIOXIDANTIEN.....	11
2.5.1. <i>Primäre Antioxidantien</i> .....	13
2.5.2. <i>Sekundäre Antioxidantien</i> .....	17
2.5.3. <i>Bifunktionelle Antioxidantien</i> .....	19
2.6. METHODEN ZUR VERMEIDUNG VON MIGRATION UND STABILISATORVERLUST .....	23
2.7. THIOL-EN-REAKTION .....	27
2.7.1. <i>Funktionelle Gruppen und Reaktivität</i> .....	28
2.7.2. <i>Mechanismus und Anwendung</i> .....	30
2.7.3. <i>Thiol-En-Reaktion in Verbindung mit Antioxidantien</i> .....	32
2.8. ATOMÖKONOMIE UND E-FAKTOR.....	35
2.9. ALTERUNGSKENNWERTE UND GRUNDLAGEN AUSGEWÄHLTER PRÜFVERFAHREN.....	37
3. ZIELSETZUNG UND KONZEPT.....	46
3.1. ZIELSETZUNG .....	46
3.2. KONZEPT DER VORLIEGENDEN ARBEIT .....	47
3.2.1. <i>Strategie der Syntheseroute</i> .....	47
3.2.2. <i>Polymersysteme und kommerzieller Standard</i> .....	48
3.2.3. <i>Ofenalterung und methodisches Vorgehen</i> .....	49
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	52
4.1. SYNTHESEN .....	52
4.1.1. <i>Hydrothiolierung der mehrfach ungesättigten Vinyl-/Allyl-Verbindungen</i> .....	52
4.1.2. <i>Umsetzung der Thioether zu den bifunktionellen AO</i> .....	63
4.1.3. <i>Bewertung des Syntheseverfahrens</i> .....	70
4.1.4. <i>Weitere durchgeführte Synthesen</i> .....	73
4.1.5. <i>Synthese sekundärer AO (TAIC-Derivate)</i> .....	78
4.2. THERMISCHE STABILITÄT UND EVAPORATIONSNEIGUNG DER BIFUNKTIONELLEN AO.....	80
4.3. EFFEKTIVITÄTSBETRACHTUNG IN PP WÄHREND THERMO-OXIDATIVER ALTERUNG .....	84
4.3.1. <i>Ermittlung der Oxidationsinduktionszeiten (OIT)</i> .....	84
4.3.1.1. Einfluss der Stabilisatorkonzentration .....	84
4.3.1.2. Stabilisatoreffektivität vor der Alterung .....	86
4.3.1.3. Ermittlung der Stabilisatorabbauraten während der Alterung (150 °C) .....	89
4.3.1.4. Ermittlung der Aktivierungsenergien aus den OIT-Werten in PP.....	91
4.3.1.5. Bewertung der OIT-Analysen .....	94
4.3.2. <i>Ermittlung mechanischer und rheologischer Kennwerte</i> .....	95
4.3.2.1. Bestimmung der Bruchdehnung .....	95
4.3.2.2. Erhalt der Schmelzevolumenfließrate (MVR) .....	99

4.3.2.3.	Bewertung der mechanischen/rheologischen Analysen .....	101
4.3.3.	<i>Yellowness-Index</i> .....	102
4.4.	EFFEKTIVITÄTSBETRACHTUNG IN PP/TALKUM WÄHREND THERMO-OXIDATIVER ALTERUNG .....	104
4.4.1.	<i>Ermittlung der Oxidationsinduktionszeiten (OIT) in PP/Talkum</i> .....	104
4.4.1.1.	Stabilisatoreffektivität nach der Compoundierung .....	104
4.4.1.2.	Ermittlung der Stabilisatorabbauraten während der Alterung (150 °C) in PP/Talkum .....	105
4.4.1.3.	Ermittlung der Aktivierungsenergien aus den OIT-Werten in PP/Talkum .....	106
4.4.1.4.	Bewertung der OIT-Analysen.....	107
4.4.2.	<i>Erhalt der Schmelzevolumenfließrate (MVR) in PP/Talkum</i> .....	108
4.4.3.	<i>Bewertung der PP/Talkum-Stabilisierung</i> .....	110
4.4.4.	<i>Yellowness-Index (YI) in PP/Talkum</i> .....	110
4.5.	BETRACHTUNG DER ALTERUNGSBEDINGTEN PP-DEGRADATION .....	112
4.6.	ANALYSE DER LÖSLICHKEIT UND MIGRATION .....	116
4.7.	EINFLUSS DES MOLEKULAREN DESIGNS.....	122
4.7.1.	<i>Betrachtung degradationsanfälliger Strukturmerkmale</i> .....	123
4.7.2.	<i>Bewertung der molekularen Design-Aspekte</i> .....	124
4.7.3.	<i>Mechanistische Betrachtung der AO</i> .....	125
4.7.4.	<i>Abbauanalyse durch Alterung in Modellschubstanz</i> .....	127
4.8.	UNTERSUCHUNG DES PEROXYDOLYTISCHEN KERN-EINFLUSSES.....	131
5.	ZUSAMMENFASSUNG.....	135
6.	APPARATIVER TEIL .....	138
7.	EXPERIMENTELLER TEIL .....	140
7.1.	MATERIAL UND REAKTIONSBEDINGUNGEN.....	140
7.2.	SYNTHESEN .....	140
7.2.1.	<i>Synthese der Thioether-Präkursoren</i> .....	140
7.2.2.	<i>Synthese der Kombinations-AO</i> .....	149
7.2.3.	<i>Synthese der sekundären TAIC-Derivate</i> .....	157
7.3.	EINARBEITUNG UND PROBENPRÄPARATION .....	160
7.3.1.	<i>Compoundierung</i> .....	160
7.3.2.	<i>Extrusionsbedingungen</i> .....	161
7.3.3.	<i>Spritzgussbedingungen</i> .....	162
7.4.	BESTIMMUNG DER DAMPFDRUCKKURVEN .....	163
7.5.	ALTERUNGSVERFAHREN DER PP-PROBEN .....	166
7.6.	ALTERUNGSVERFAHREN IN MODELLSUBSTANZ.....	166
7.7.	FTIR-MAPPING - MIGRATION.....	166
7.8.	WASSERSTOFFPEROXID-TEST .....	167
8.	LITERATURVERZEICHNIS .....	168
9.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	183
10.	TABELLENVERZEICHNIS.....	185
11.	SCHEMAVERZEICHNIS.....	187
12.	ANHANG .....	189

---

## Abkürzungsverzeichnis

a.u.	<i>Arbitrary unit</i>
AE	<i>Atomeffizienz</i>
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AO	Antioxidant
AO-10	Ethylenbis(oxyethylen)bis[3-(5- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy-m-tolyl)propionat]
AO-16	1,3,5-Tris(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzyl)-s-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione
AO-18	Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)
AO-24	4,6-Bis(octylthiomethyl)-o-cresol
AO-25	2,2'-Thiodiethylene bis[3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]
AO-26	4-((4,6-Bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)-2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol
AO-3	Octadecyl 3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionat
Äq	Äquivalente
BAS	<i>Basic autoxidation scheme</i>
BDE	<i>Bindungsdissoziationsenergie</i>
BHBS	Alkyl(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzyl)-Sulfide
BS	nicht-phenolischen Sulfide
CB-D	<i>chain breaking donor antioxidants</i>
CMPI	Mukaiyama-Reagenz
CWK	Chemiewaffenkonvention
DAP	Diallylphthalat
DBTO	Dibutylzinnoxid
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DCP	Dicumylperoxid
DIN	Deutsche Industrie Norm
DLO	Diffusions-limitierte Oxidation
DMA	N-Methylmethanamin
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DoDec	1-Dodecanthiol
DPMA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EN	Europäische Norm
Et <sub>3</sub> N	Triethylamin
EtOAc	Essigsäureethylester
EtSH	2-Mercaptoethanol
EVA	Ethylenvinylacetat
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HAP	Hydroxyacetophenon
HDPE	<i>High density Polyethylen</i>
HTPB	Hydroxylterminiertes Polybutadien
Irgacure® 819	Phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
ISO	International Organisation for Standardisation
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
LLDPE	<i>Low-Density Polyethylen</i>
LTTS	Langzeit-Hitzebeständigkeit ( <i>long-term thermal stability</i> )
Metilox	Methyl 3-[3,5-di( <i>tert</i> -butyl)-4-hydroxyphenyl]-propanoat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance



---

PB	Polybutadien
PDI	Polydispersitätsindex
POSS	Octavinyl octasilasesquioxan
pTsOH	Para-Toluolsulfonsäure
PVC	<i>Polyvinylchlorid</i>
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i>
RT	Raumtemperatur
RTIR	<i>Real-time infrared</i>
SVHC	Substance Of Very High Concern
TAC	Triallylcyanurat
TAIC	Triallylisocyanurat
TAOE	Tetraallyloxyethan
TG	Thioglycerin
TMAIC	Trimethallylisocyanurat
TPO	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid
TS-1, DSTDP	Diocadecyl 3,3'-thiodipropionat
TS-2, DLTP	Dilauryl 3,3'-thiodipropionat
TS-4	Di-n-octadecyl disulfid
TS-6	Pentaerythritol beta-laurylthiopropionat
TTE	Time-to-Event
TTIP	<i>Titanium Tetraisopropoxid</i> (Tetraisopropylorthotitanat)
YI	Yellowness-Index, Gelbwert
v	Valenzschwingung

Variable	Einheit	Bezeichnung
$\tilde{\nu}$	[cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahl
d <sub>s</sub>	[mm]	Durchmesser der Extruder-Schnecke
M <sub>d</sub>	[N·m]	Drehmoment
M <sub>n</sub>	[g·mol <sup>-1</sup> ]	Zahlenmittel der molaren Masse
MVR	[cm <sup>3</sup> ·10 <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	Melt Volume Rate
M <sub>w</sub>	[g·mol <sup>-1</sup> ]	Gewichtsmittel der molaren Masse
t	[s]	Zeit
T	[°C]	Temperatur
T <sub>c</sub>	[°C]	Kristallisationstemperatur
T <sub>g</sub>	[°C]	Glasübergangstemperatur
T <sub>m</sub>	[°C]	Schmelztemperatur
T <sub>z</sub>	[°C]	Zersetzungstemperatur
w	[%]	Massenanteil in Massenprozent
x	[%]	Stoffmengenanteil in Molprozent
X <sub>DB</sub>	[%]	Anteil an Doppelbindungen
X <sub>i</sub>	[%]	Umsatz
Y <sub>p</sub>	[%]	Ausbeute
δ	[ppm]	Chemische Verschiebung
ε <sub>B</sub>	[%]	Bruchdehnung
λ	[nm]	Wellenlänge
ρ	[g·cm <sup>-3</sup> ]	Dichte
σ	[MPa]	Spannung
σ <sub>B</sub>	[MPa]	Bruchspannung
ε <sub>B</sub>	[%]	Nominelle Bruchspannung

---

## 1. Einführung

---

Wir befinden uns heute im neuen Plastikzeitalter. Kunststoffe erlangen aufgrund exzellenter Materialcharakteristiken, die es durchaus mit Metallen und keramischen Werkstoffen aufnehmen können, eine hohe technologische wie auch wirtschaftliche Bedeutung. Ihre darüber hinaus chemisch weit modifizierbare und kostengünstige Herstellung führt zu einem rasanten Wachstum, das bereits das Produktionsvolumen von Rohstahl und Aluminium übersteigt.<sup>[1 S. 17]</sup> Im Jahr 2018 wurde ein globales Produktionsvolumen an Kunststoffen von etwa 360 Mio. Tonnen erreicht.<sup>[2]</sup> Bis zum Jahr 2024 erwartet das Marktforschungsunternehmen CERESANA einen weltweiten Umsatz von 560 Mrd. USD.<sup>[3]</sup> Absoluter Spitzenreiter in der weltweiten Kunststoffnachfrage mit einem Anteil von 23,4 % ist nach ihren Analysen das Polymer Polypropylen (PP), gefolgt von PVC, HDPE und LLDPE (Stand 2016).<sup>[3]</sup>

Die Polymere unterliegen bei Exposition von u. a. Sauerstoff und Wärme jedoch Alterungsprozessen. Durch diesen sogenannten thermo-oxidativen Abbau erfahren sie Alterungserscheinungen in Form von beispielsweise Versprödung, Verringerung der Formteilbelastbarkeit oder auch Vergilbung.

Um Einsatzgrenzen insbesondere im Hinblick auf die thermo-oxidative Langzeit-Beständigkeit zu vermeiden, müssen sie durch den Zusatz von Antioxidantien (AO) stabilisiert werden. Höhere Anforderungen an die thermo-oxidative Beständigkeit von Kunststoffen in der Langzeit-Stabilisierung bedingen allerdings auch den Wunsch nach einer Ausweitung der Anwendungsbereiche aktueller Stabilisatoren und somit neue AO-Entwicklungen. Bis zum Jahr 2025 wird für den globalen Markt an AO ein jährliches Wachstum von 4,9 % mit einem Gesamtwert von 61,25 Mrd. USD erwartet.<sup>[4]</sup> Die Grenzen aktueller AO sind dabei nicht zuletzt durch die thermische Grenze der Langzeit-Belastbarkeit von Stabilisator und zu stabilisierender Matrix schnell erreicht; und auch weitere Faktoren wie die EU-Chemikalienverordnung REACH (*Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*) erfordern die stetige Weiterentwicklung von zeitgemäßen AO. Nur so lassen sich zukünftige Verbote oder Zulassungsbeschränkungen von Stabilisatoren u. a. durch molekulargewichtsbedingte Migration und Zellgängigkeit ( $< 1000 \text{ g mol}^{-1}$ )<sup>[5]</sup> beim Menschen vermeiden.

Die heutzutage verwendeten AO basieren überwiegend auf Entwicklungen aus den 1960er bis 1990er Jahren der ehemaligen CIBA GEIGY AG (heute BASF SE).<sup>[6–10]</sup> Bekannte Handelsnamen kommen aus der Irganox®-Serie.

---

Es handelt sich hierbei um sehr effektive AO mit teilweise multifunktionellen Gruppen. Diese effektiven AO basieren i. d. R. auf sterisch gehinderten Phenol-Vorstufen und sind somit preisgünstig und einfach herzustellen. Obwohl sie mitunter schon über 50 Jahre produziert und ihren Produktlebenszyklus bereits weit hinter sich haben, sind sie nach wie vor – aus Mangel an zeitgemäßen und effektiven Alternativen – noch sehr gefragte Antioxidantien. Neue kostengünstige und effektive AO für die industrielle Anwendung sind seit der Entwicklung der Irganox®-Serie im Grunde nicht mehr hinzugekommen. Der Markt erfordert entsprechend neue Ansätze zeitgemäßer und hochmolekularer Stabilisatoren für die thermo-oxidative Langzeit-Stabilisierung von Polyolefinen, um zukünftigen Restriktionen im Rahmen von REACH adäquat begegnen zu können. Neben niedrigen Molekulargewichten aktueller AO stellen weiterhin veraltete ökonomisch und ökologisch unvorteilhafte Synthesemethoden ein Problem dar. Gefahrstoffrechtlich bedenkliche Edukte laufen zukünftig ebenfalls Gefahr, nach REACH einem Verbot oder einer Nutzungseinschränkung zu unterliegen.

Für die Wärme-Langzeit-Stabilisierung von Polyolefinen kommen insbesondere Kombinationen von primären phenolischen und sekundären sulfidischen Stabilisatoren zum Einsatz, die zusammen einen synergistischen Effekt in ihrer thermo-oxidativen Effektivität erzeugen. Auch kombinatorische Singlestabilisatoren, die beide Funktionalitäten in einem Molekül aufweisen, sind bereits kommerziell verfügbar.<sup>[11 S. 188-189]</sup> Jedoch existieren offensichtlich keine kommerziellen Verbindungen, die eine äquivalente Anzahl primärer und sekundärer AO-Funktionalitäten im Molekül bei gleichzeitig hohem Molekulargewicht  $> 1000 \text{ g mol}^{-1}$  aufweisen. Diese Forschungslücke soll durch die vorliegende Arbeit weiter geschlossen werden. Dabei kann durch eine geschickte Syntheseführung nicht nur das Gleichgewicht funktioneller Gruppen, sondern auch gleichzeitig eine Anhebung des Molekulargewichts erzielt werden. Migrationsneigungen des Additivs in der zu stabilisierenden Polymermatrix können möglicherweise durch das höhere Molekulargewicht reduziert werden. Weiterhin wird durch die entfallende Compoundierung eines primären AO mit einem separaten sekundären AO eine effizientere Anwendungsmöglichkeit durch neue hochmolekulare Hybridstabilisatoren generiert. Der gleichzeitig hohe Anteil an sekundären AO-Einheiten erlaubt letztendlich auch die erweiterte Beständigkeit von Polyolefinen in ihrer thermo-oxidativen Gebrauchsphase. In diesem Zusammenhang lässt sich auch über neue und ressourcenschonende Synthesemethoden der Weg für zukunftsfähige AO ebnen.

---

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

---

### 2.1. Alterung von Polyolefinen

Polymere Materialien unterliegen während ihres Gebrauchs aufgrund ihrer makromolekularen Struktur und relativ schwachen Bindungskräften (PP, tert. Aliphaten C-H:  $373 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[12 S. 41]</sup> Alterungserscheinungen. Gemäß DIN 50035:2012-09 wird unter dem Begriff Alterung die: „Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge“<sup>[13 S. 3]</sup> verstanden.

#### 2.1.1. Alterungsursachen

Generell wird zwischen inneren und äußeren Alterungsursachen unterschieden. Innere Alterungsursachen beinhalten thermodynamisch instabile Materialzustände wie Nachkristallisation, Phasentrennung, Orientierungsspannungen oder auch die begrenzte Mischbarkeit von Zusätzen. Äußere Alterungsursachen beruhen hingegen auf chemisch-physikalischen und mikrobiellen Umgebungseinflüssen auf das Material wie bspw. mechanische Beanspruchung, Temperaturwechsel und Energiezufuhr, Medieneinflüsse (Lösemittel, Öle u. a.), Strahlung aber auch Bewitterung und chemische Einflüsse.<sup>[13 S. 4, 14 S. 60-61, 15 S. 75]</sup> Die gezeigten Alterungsursachen führen letztlich zu Alterungsvorgängen.

#### 2.1.2. Alterungsvorgänge

Die genannten Alterungsursachen lassen sich in simultan ablaufende physikalische und chemische Alterungsvorgänge unterteilen; sie gehen mit einer Verschlechterung der Materialkennwerte einher.<sup>[16 S. 99-100]</sup>

**Physikalische Alterung** findet unter auftretender Änderung der Polymorphologie ohne Änderung der molekularen Ketten statt. Dieser Alterungsprozess ist durch Schmelzen reversibel und resultiert hauptsächlich aus thermodynamischen Ungleichgewichten in der amorphen Phase unterhalb der Glasübergangstemperatur (Orientierungen, unvollständige kristalline Struktur).<sup>[17, 18]</sup>

**Chemische Alterung** findet unter Zerstörung der chemischen Molekularstruktur der Ketten (Kettenspaltung, Vernetzung, Cyclisierung) statt.<sup>[19 S. 30]</sup> Die Makromoleküle können nach BAS-TIAN ausgehend von der Oberfläche durch diffusionskontrollierte Oxidation abgebaut werden; dieser Alterungsprozess ist auch durch Schmelzen irreversibel.<sup>[20 S. 138]</sup> Tabelle 2-1 fasst mögliche chemische und physikalische Alterungsvorgänge zusammen.

**Tabelle 2-1:** Chemische und physikalische Alterungsvorgänge. <sup>[13, 14 S. 60-62, 16 S. 99-100, 19 S. 31-32]</sup>

Chemische Alterungsvorgänge	Physikalische Alterungsvorgänge
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Autoxidation, Korrosion</li> <li>• Abbaureaktionen <ul style="list-style-type: none"> <li>○ thermisch</li> <li>○ UV-Strahlung</li> <li>○ mikrobiell</li> <li>○ hydrolytisch</li> <li>○ oxidativ</li> <li>○ thermo-oxidativ</li> </ul> </li> <li>• Nachpolymerisation/-kondensation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nachkristallisation, Schrumpfung</li> <li>• Migration von Additiven und flüchtigen Bestandteilen</li> <li>• Abbau von Eigenspannungen, Relaxation</li> <li>• Agglomeration</li> <li>• Entorientierung von Ketten</li> <li>• Weichmacherwanderung/-verlust</li> </ul>

Ihre Unterscheidung ist aufgrund komplexer Wirkungsursachen nicht immer eindeutig möglich.<sup>[19 S. 29]</sup> So kann nach EHRENSTEIN eine erhöhte Temperatur physikalische Effekte wie z. B. eine Nachkristallisation auslösen und ebenso thermo-oxidativ bedingte Kettenspaltungen induzieren.<sup>[21 S. 275]</sup>

### 2.1.3. Alterungserscheinungen

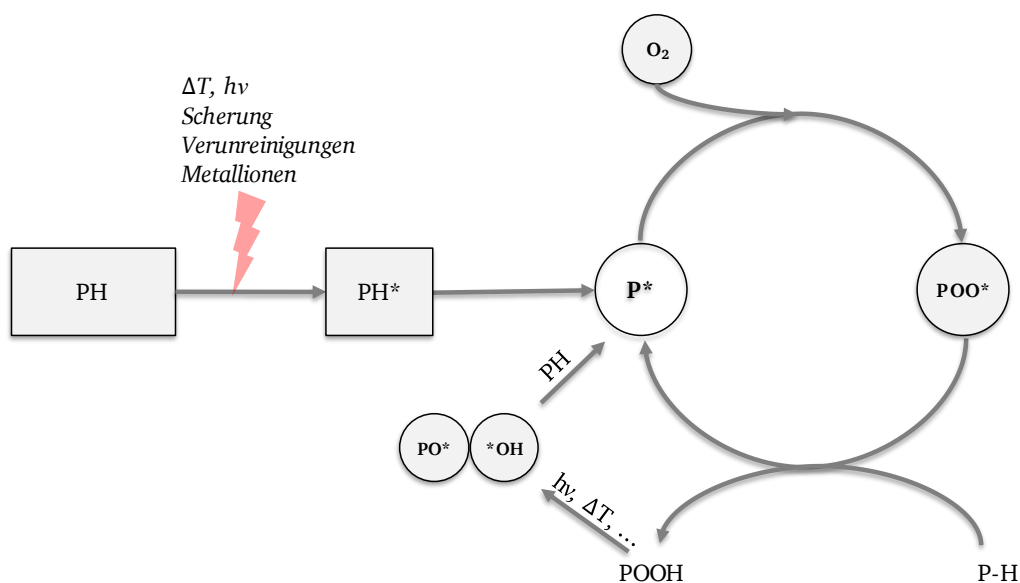
Die gezeigten Alterungsvorgänge rufen die folgenden analytisch erfassbaren Alterungserscheinungen hervor:<sup>[14 S. 61]</sup>

- Verfärbung, insbesondere Vergilbung
- Versprödung, Bruch- und Rissbildung
- Veränderung des Oberflächenglanzes
- Veränderung mechanischer Eigenschaften wie bspw. der Bruchdehnung
- Ab-/Ausscheidungen, Ausblühungen, Geruchsbildung
- Abnahme der Schmelzeviskosität durch Kettenverkürzung

Die aufgeführten Alterungserscheinungen werden u. a. für die Effektivitätsbeurteilung von Stabilisatoren herangezogen (s. Abschnitt 2.9, S. 37).

## 2.2. Autoxidation

BOLLAND und GEE haben erstmals 1946 die Autoxidation von Ethyllinoleat sowie dessen autokatalytische Natur beschrieben.<sup>[22]</sup> Der grundlegende autokatalytische Prozess (*Basic Autoxidation Scheme*, BAS) nach Schema 2-1 hat sich für alle polymeren Materialien etabliert und bildet nach wie vor die Basis des modernen Verständnisses der Autoxidation.<sup>[23]</sup>



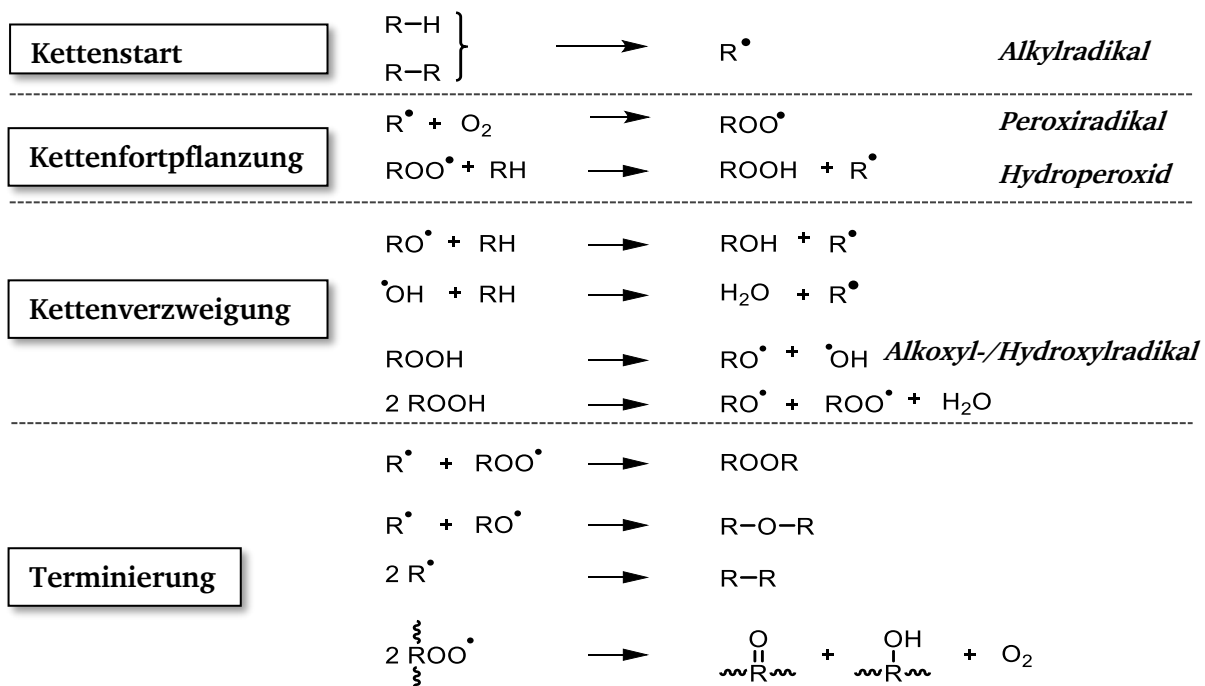
**Schema 2-1:** Schematischer Zyklus der Autoxidation in Anlehnung an ZWEIFEL.<sup>[11 S. 41]</sup>

Prinzipiell folgt der Prozess einem Radikalkettenmechanismus, der durch freie Radikale initiiert wird und gemäß Schema 2-2 auf drei signifikanten Stufen basiert:

- I. Initiierung/Kettenstart: Bildung freier Radikale
- II. Kettenfortpflanzung: Kettenwachstum und -Verzweigung
- III. Abbruchreaktionen: Terminierung freier Radikale

Die Bildung freier Radikale kann durch Wärme, Metallionen oder auch Strahlung und mechanische Belastung wie etwa Schereinwirkung initiiert werden, infolgedessen gebildete Makroradikale können schnell mit vorhandenem Sauerstoff unter Ausbildung von Peroxyradikalen reagieren. Das Peroxyradikal kann wiederum unter Bildung eines neuen Makroradikals ein Wasserstoff-Atom von einer neuen Polymerkette abstrahieren.

Da das gebildete Hydroperoxid (ROOH) in der Regel nicht stabil ist, zerfällt es in ein Alkoxy( $\text{RO}^\bullet$ )- und in ein Hydroxyl( $\text{HO}^\bullet$ )-Radikal. Letztendlich können auch diese unter Ausbildung einer Alkohol-Funktionalität oder im Falle des Hydroxyradikals von Wasser neue Makroradikale freisetzen. Mit jedem Durchlauf des Zyklus werden weitere Radikale generiert, wodurch die Autoxidation zu Beginn mit der Induktionsperiode langsam anläuft und mit zunehmender Konzentration an Hydroperoxiden schneller wird.<sup>[24 S. 9]</sup> Der Kettenabbruch erfolgt durch Vernetzungs- und Disproportionierungsreaktionen sowie durch Rekombination der Radikale.



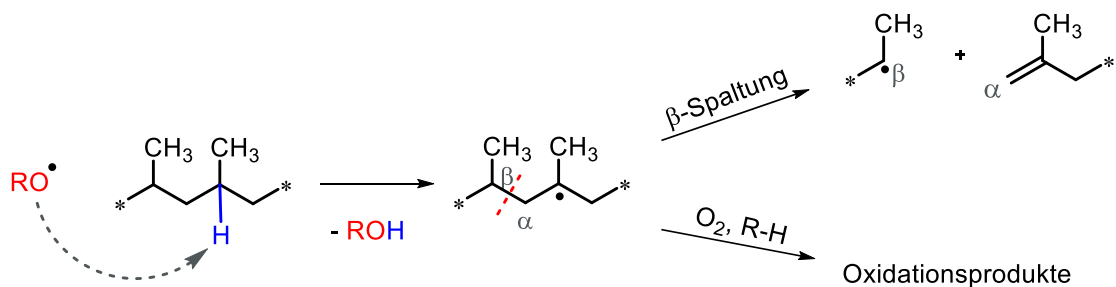
**Schema 2-2:** Schematischer Ablauf der Autoxidation von Polymeren in Anlehnung an MAIER und SCHILLER.<sup>[24 S. 7]</sup>

### 2.3. Eigenschaften und Alterung von Polypropylen

Das Polymer Polypropylen (PP) stellt den Standardkunststoff mit der geringsten Dichte ( $\rho = 0,9 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>[14 S. 127]</sup> dar; er ist bei Raumtemperatur gegen Fette und die meisten organischen Lösemittel beständig. Seine guten mechanischen Eigenschaften führen zu einem vielfältigen Einsatz in u. a. Rohrleitungen, Gerätegehäusen, im Bereich der Elektroinstallation, des Apparatebaus sowie als Verpackungsmaterial.<sup>[25 S. 26]</sup> Insbesondere die physikalischen und mechanischen Eigenschaften hängen von seiner Taktizität und Kettenlänge ab. Je nach Ausrichtung der

Methylgruppe liegen ataktische (aPP), isotaktische (iPP) oder syndiotaktische (sPP) Enantiomere vor. Die industriell und kommerziell bedeutsamste Taktizität ist das teilkristalline iPP mit einem Schmelzpunkt  $T_m$  von ca. 160 °C.<sup>[26 S. 14]</sup> Auf diese Taktizität wird im Folgenden näher eingegangen. Der genaue Schmelzpunkt ist vom morphologischen Aufbau des Polymers abhängig. Als semikristallines Polymer besteht iPP aus ungeordneten amorphen sowie geordneten kristallinen Phasen. Der Grad der Kristallinität beeinflusst maßgeblich die physikalischen Eigenschaften des Polymers.

Polypropylen ist ohne Stabilisierung bereits bei Raumtemperatur oxidationssensitiv gegenüber einer oxidativen Umgebung und baut über die in Abschnitt 2.1.1 aufgezeigten Alterungsursachen rapide ab. Dabei findet die Oxidation des Materials überwiegend in der amorphen Phase durch temperaturabhängige Diffusionsprozesse statt:<sup>[19 S. 58]</sup> In teilkristallinen Polymeren wie PP ist die Dichte in der amorphen Phase gegenüber der kristallinen Phase geringer und das Polymer permeabler für Sauerstoffatome. Aufgrund unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten der thermo-oxidativ gebildeten Peroxide und Alkylradikale ergibt sich ein heterogenes Alterungsverhalten des Polypropylens.<sup>[27]</sup> Die Schädigung beginnt über eine Radikalkettenreaktion am labilen tertiären H-Atom in  $\alpha$ -Stellung zur Methylgruppe nach Schema 2-3 durch H-Abstraktion. Neben diversen Oxidationsprodukten resultieren ein Alkoxyradikal sowie eine Kettenverkürzung.

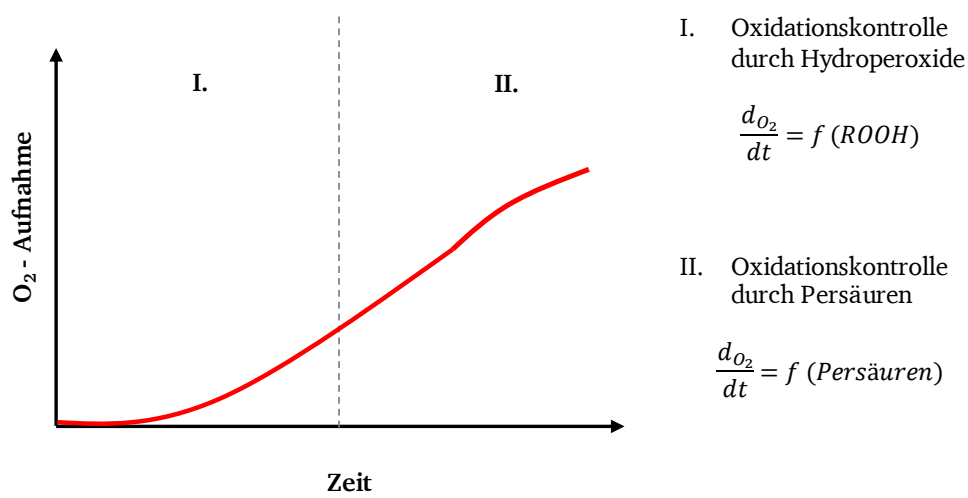


**Schema 2-3:**  $\beta$ -Spaltung infolge von Makroradikal-Umlagerung sowie Bildung von Oxidationsprodukten.

Das Resultat der Kettenspaltung ist u. a. eine Abnahme des mittleren Molekulargewichts  $M_w$ . Ist ein kritisches Molekulargewicht erreicht, nimmt der Verlust der physikalischen Eigenschaften rapide zu. Der gesamte Verlauf der oxidativen Schädigung erfolgt im Rahmen der Autoxidation jedoch unter Beschleunigung durch Hydroperoxid-Zersetzung mit einhergehender Generierung neuer Radikale. GIJSMAN ET AL. beobachteten in der Niedertemperaturoxidation (50–90 °C) von PP zwei unterschiedlich schnelle Prozesse der Hydroperoxid-Zersetzung, wobei die

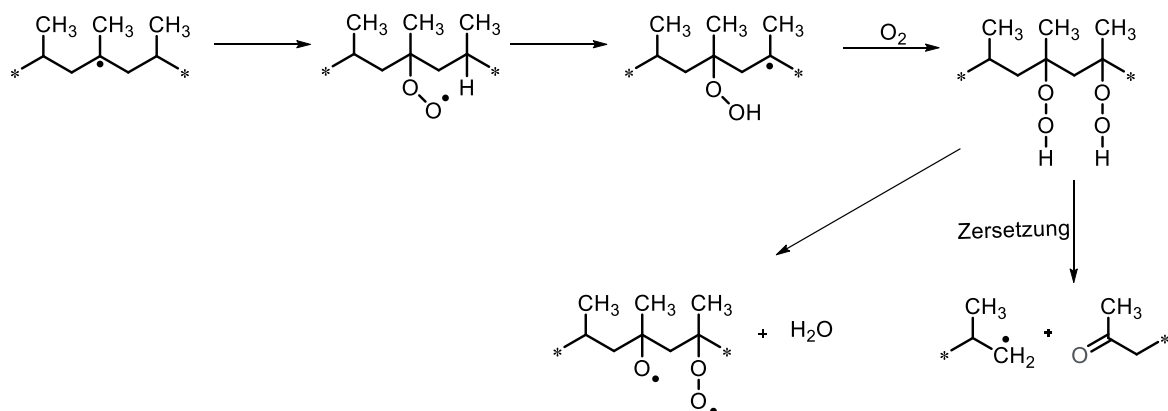


Oxidationsrate der Polymerdegradation kinetisch vom schnellen Hydroperoxid-Zersetzungsprozess kontrolliert wird.<sup>[28]</sup> Sie beschreiben die aus primären Oxidationsprodukten gebildeten und sich schnell zersetzenden Persäuren als verantwortliche Derivate für die Beschleunigung der Autoxidation; langsam zersetzende Peroxide sind nach ihren Beobachtungen Hydroperoxide. Entgegen dem von BOLLAND und GEE vorgeschlagenen Autoxidationsmechanismus mit der für die Oxidationsrate verantwortlichen Akkumulation von Hydroperoxiden entwickelten GIJSMAN ET AL. ein Zweistufen-Modell nach Abbildung 2-1.<sup>[28]</sup>



**Abbildung 2-1:** Zweistufen-Modell der PP-Oxidation, umgezeichnet nach GIJSMAN ET AL.<sup>[28]</sup>

Für die Beschleunigung der Hydroperoxid-Zersetzung sind nach CHIEN insbesondere benachbarte Hydroperoxide verantwortlich.<sup>[29]</sup> Ihre Zersetzung erfolgt nach Schema 2-4 einem bifunktionellen Mechanismus mit geringerer Aktivierungsenergie im Vergleich zur unimolekularen Zersetzung.

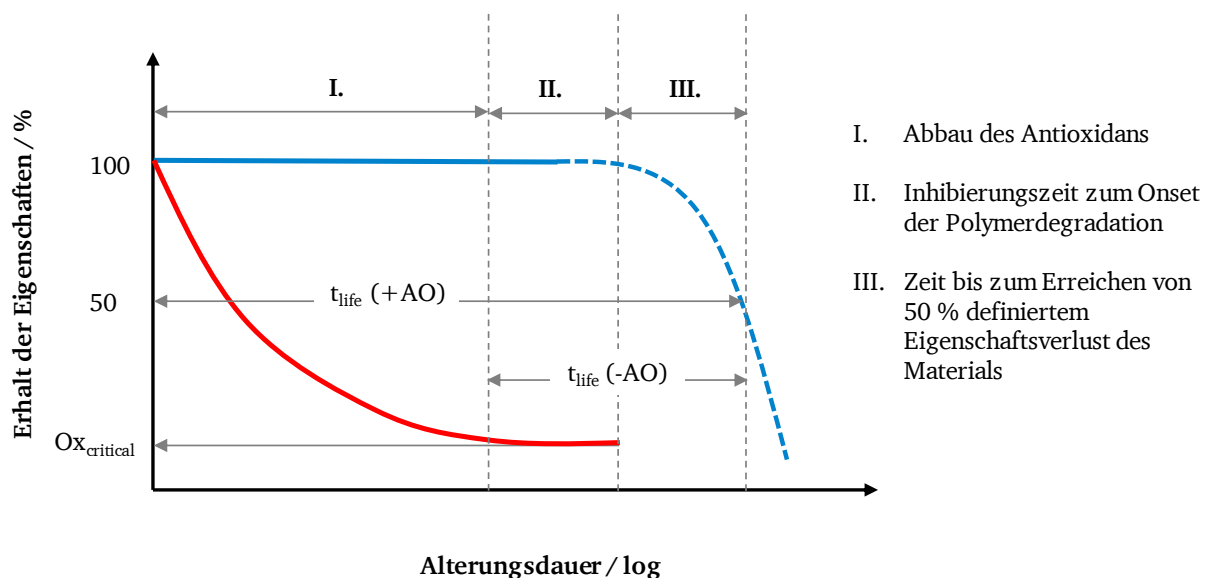


**Schema 2-4:** Intramolekulare Kettenpropagation und Zersetzung benachbarter Hydroperoxide nach CHIEN.<sup>[29]</sup>

Die resultierenden Oxidationsprodukte aus dem Hydroperoxid-Zerfall sind wiederum tertiäre und sekundäre Alkohole, Ketone oder Makroalkylradikale. ADAMS beschreibt darüber hinaus das durch oxidative Kettenspaltung resultierende Auftreten von Methylketonen und Aldehydgruppen am Kettenende.<sup>[30]</sup> Die hochreaktiven Aldehyde werden nach GENSLER ET AL. zügig zu Persäure-Derivaten weiteroxidiert.<sup>[31]</sup> LACOSTE ET AL. konnten durch IR-Spektroskopie darüber hinaus Carboxylsäuren und Ester sowie  $\gamma$ -Lactone und  $\gamma$ -Perlactone nachweisen.<sup>[32]</sup> Nach ihren Untersuchungen stellen tertiäre Hydroperoxide die primären Oxidationsprodukte von iPP dar (90 %), gefolgt von weniger häufigen sekundären Hydroperoxiden (10 %). MOWERY ET AL. konnten diese These bestätigen und fanden ebenfalls tertiäre und/oder Dialkylperoxide als Hauptkomponenten, gefolgt von tertiären Alkoholen als zweithäufigstes Abbauprodukt.<sup>[33]</sup>

## 2.4. Thermo-oxidative Stabilisierung von Polyolefinen

HSUAN und KOERNER beschreiben drei konzeptionelle Stufen der Oxidationsinhibierung unter Verlust der Polymereigenschaften (chemisch-physikalisch, blaue Linie) durch AO (rote Linie) nach Schema 2-5.<sup>[34]</sup>



**Schema 2-5:** Charakteristische Stufen der Oxidationsinhibierung, rot: AO-Verlauf, blau: Verlust der Matrixeigenschaften; umgezeichnet nach HSUAN und KOERNER.<sup>[34]</sup>

Abschnitt I beschreibt die substanzielle Abnahme des Antioxidans durch seinen Verbrauch infolge der Oxidationsinhibierung mit freien Radikalen oder Peroxiden (rote Linie). Abschnitt I wird – neben der Natur des AO selbst – von Faktoren wie u. a. der Umgebungstemperatur, dem

pH-Wert oder dem Feuchtigkeitsgrad des umgebenden Mediums bestimmt. Ist das AO verbraucht, beginnt mit Abschnitt II die Induktionsperiode und somit der Anfang der Autoxidation, bis das Material mit Abschnitt III vollständig abbaut (blaue Linie). Industriell durchgesetzt hat sich eine arbiträre Angabe von 50 % Eigenschaftsverlust (MVR, mechanische Kennwerte u. a.), um die Effektivität von AO zu vergleichen ( $t_{\text{life}} (+\text{AO})$ ).<sup>[35]</sup> Ohne zugesetzten Stabilisator tritt dieser Eigenschaftsverlust des Polymers entsprechend früher ein ( $t_{\text{life}} (-\text{AO})$ ).

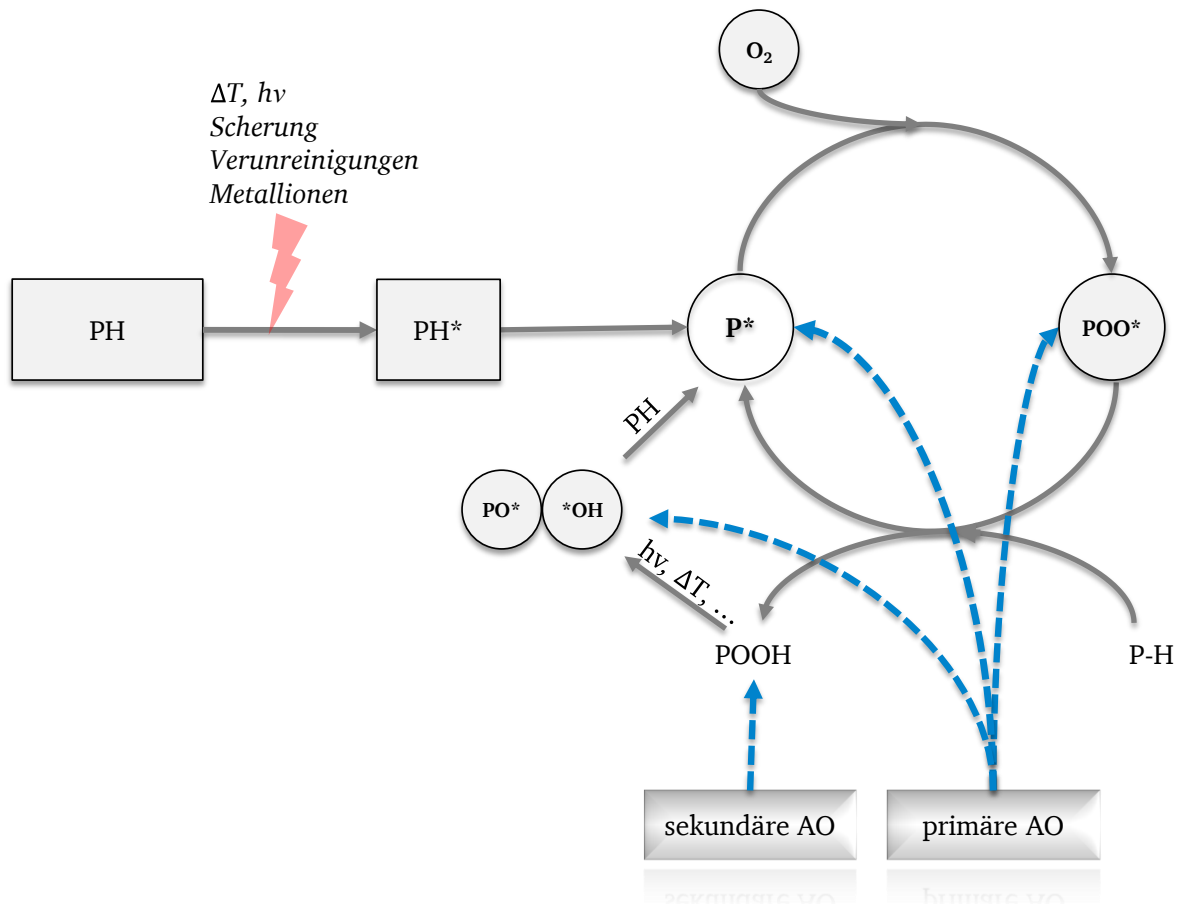
Der thermo-oxidative Abbau von Polymeren wird weiterhin von externen Faktoren wie der Temperatur oder der physikalischen Gestalt des Polymers (Schmelze, Feststoff) beeinflusst. ZWEIFEL benennt gewisse Faktoren, die maßgeblichen Einfluss auf die Polymerdegradation im Verarbeitungs- und Gebrauchszustand ausüben (Tabelle 2-2).<sup>[11 S. 8]</sup>

**Tabelle 2-2:** Einflussfaktoren auf die Polymerdegradation während der Polymer-Verarbeitung und im Gebrauch, umgezeichnet nach ZWEIFEL.<sup>[11 S. 8]</sup>

Faktor	Verarbeitungszustand	Gebrauchszustand
Gestalt	Schmelze	Festkörper
Sauerstoffgehalt	ungenügend	gesättigtes Gleichgewicht
Temperatur	180 bis 320 °C	-30 bis 150 °C
Expositionszeit	Minuten	Stunden bis Jahre
Radikal-Konzentration	$R^\bullet \gg ROO^\bullet$	$ROO^\bullet \gg R^\bullet$
Rate Hydroperoxid-Zersetzung	schnell	moderat

Wie in Tabelle 2-2 ersichtlich, erfolgt die Degradation im Gebrauchszustand des Polymers im Vergleich zur Schmelze bei moderaten Temperaturen langsam. Durch die Einstellung eines Sauerstoffgleichgewichts ist die Konzentration an Hydroperoxiden im Gebrauchszustand jedoch höher. Daraus folgt, dass je nach Zustand des Polymers verschiedene Stabilisierungsmechanismen vonnöten sind, um das Polymer in seiner jeweiligen Phase und seinem Einsatzspektrum vor thermo-oxidativer Degradation zu schützen.

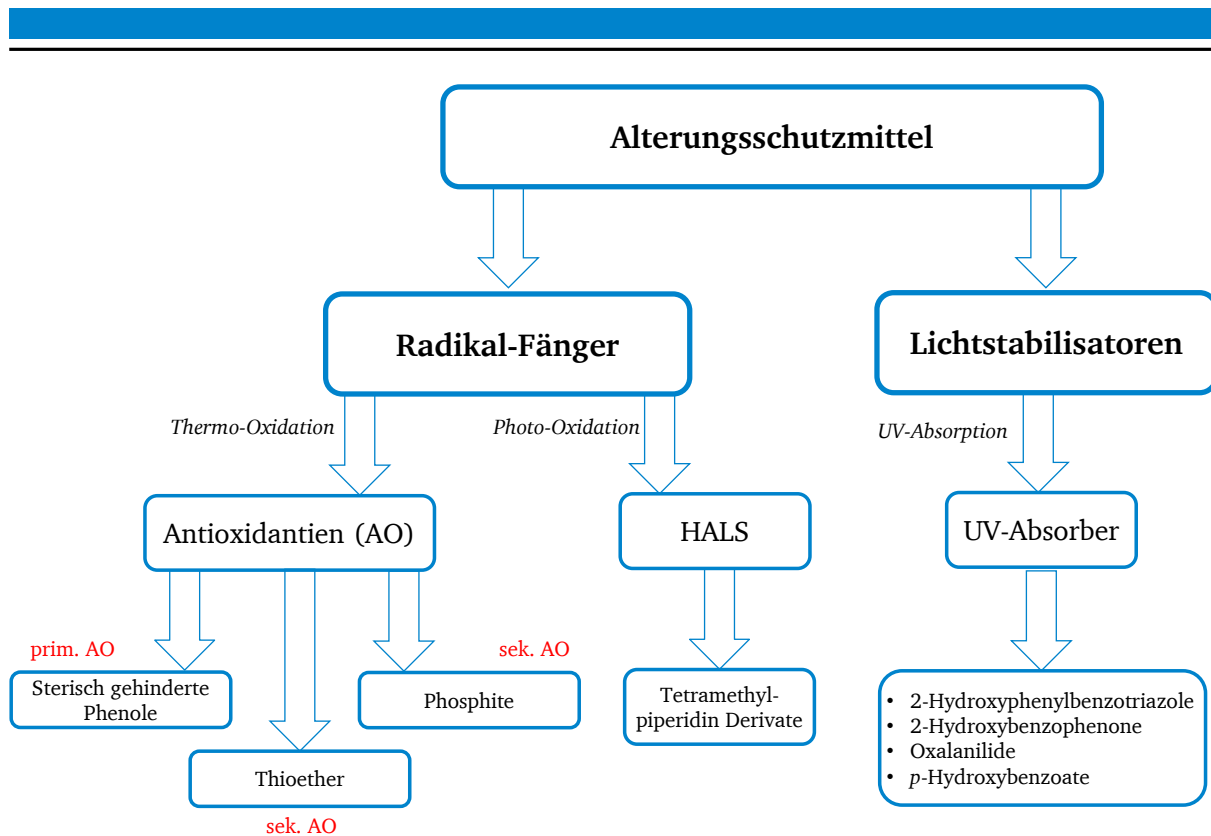
Stand der Technik ist die Additivierung von Polymeren mit primären Antioxidantien (sterisch gehinderte Phenole) sowie sekundären Antioxidantien (Phosphite und Phosphonite, Organo-schwefelverbindungen). Antioxidantien greifen zur Oxidationsinhibierung gezielt in den Autoxidationszyklus ein und bringen die Kettenfortpflanzungsreaktion zum Abbruch (Schema 2-6).



**Schema 2-6:** Schema des Polymerabbau-Zyklus (graue Linien) mit Inhibierungsmöglichkeiten (blau gestrichelte Linien) in Anlehnung an ZWEIFEL.<sup>[11 S. 41]</sup>

## 2.5. Antioxidantien

Antioxidantien gehören zur Gruppe der Radikalfänger und werden Polymeren i. d. R. vor ihrer Verarbeitung in geringen Mengen von typischerweise 0,05 bis 1,0 Gewichtsprozent zugesetzt.<sup>[24 S. 2]</sup> Sie sind in der Lage, die Autoxidation des Polymers und somit dessen thermo-oxidativen Abbau zu inhibieren. Schema 2-7 zeigt in der Übersicht die Einteilung von Alterungsschutzmitteln mit Einordnung des Dissertationsthemas (primäre AO, Thioether) im Bereich der Antioxidantien. Auf diese beiden Gruppen wird der besseren Übersichtlichkeit halber im Folgenden näher eingegangen.



**Schema 2-7:** Schema der Einteilung funktioneller Alterungsschutzmittel und Einordnung des Dissertationsthemas im Bereich der Antioxidantien (prim./sek. AO).

Neben UV-Absorbern, die als Lichtstabilisatoren schädigende UV-Strahlung absorbieren, kommen zur Inhibierung photo-oxidativ induzierter Radikale i. d. R. Derivate auf Tetramethylpiperidin-Basis (*hindered amine light stabilizers*, HALS) zur Anwendung. Im Bereich der thermo-oxidativen Stabilisierung werden neben sterisch gehinderten Phenolen (primäre AO, Langzeit-Stabilisatoren) und Thiosynergisten (sekundäre AO, Langzeit-Thermo-Stabilisatoren) auch phosphitische Stabilisatoren (sekundäre AO, Verarbeitungsstabilisatoren) eingesetzt. Für die thermo-oxidative Langzeit-Hitzebeständigkeit von Polyolefinen haben sich insbesondere primäre AO in Kombination mit Thiosynergisten bewährt.<sup>[24 S. 63]</sup>

Bereits während der Polymersynthese tritt eine thermo-oxidative Schädigung des Materials ein, wodurch bereits bei der Herstellung eine Grundstabilisierung mit AO erforderlich ist. Während der Herstellung und Verarbeitung des Polymers werden die zugesetzten Stabilisatoren zwangsläufig in einem gewissen Maß verbraucht.<sup>[36 S. 24]</sup> Die Oxidation von Polymeren lässt sich zwar nicht durch den Zusatz von Stabilisatoren verhindern, jedoch kann die oxidative Kettenabbau-reaktion durch zugesetzte Antioxidantien inhibiert und für eine gewisse Zeit retardiert werden. Die zugesetzten Stabilisatoren müssen aufgrund der hohen Herstellungs- und Verarbeitungstemperaturen der Polymere durch u. a. Extrusion (180–320 °C)<sup>[11 S. 8]</sup> entsprechend thermisch stabil sein. Kommerzielle Antioxidantien halten demnach kurzfristig Prozesstemperaturen von

---

bis zu 300 °C stand.<sup>[36 S. 24]</sup> Die maximale effektive Temperatur liegt nach ROWE ET AL. für sterisch gehinderte Phenole bei bis zu 300 °C und für Thiosynergisten bei 150–200 °C.<sup>[35]</sup>

Primäre AO wirken im primären Autoxidationszyklus als Radikalfänger und reduzieren insbesondere Peroxiradikale  $\text{ROO}^\bullet$  zu Hydroperoxiden  $\text{ROOH}$ . Sekundäre AO wirken als Hydroperoxid-Zersetzer, indem sie die gebildeten reaktiven Hydroperoxide aus der Primärinhibierung deaktivieren. Die Kombination aus primären und sekundären AO führt folglich zu einem Synergismus in der Stabilisatoreffektivität, womit diese oft in Form physikalischer Mischungen oder bereits als bifunktionelle Moleküle eingesetzt werden.

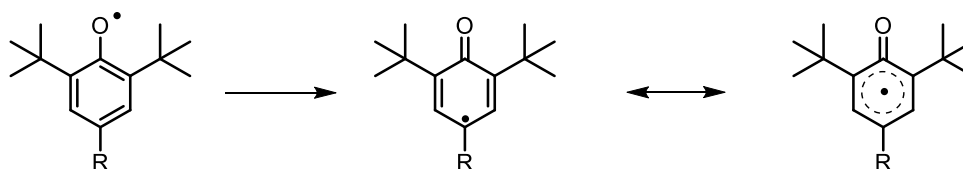
### 2.5.1. Primäre Antioxidantien

BOLLAND und TEN HAVE haben 1947 erstmals den inhibierenden Effekt phenolischer Komponenten auf die thermische Oxidation von Ethyllinoleat beschrieben.<sup>[37]</sup> Heute sind phenolische Antioxidantien die am meisten genutzten Stabilisatoren, um die Autoxidation von Polymeren zu inhibieren.

Primäre AO unterbrechen den primären Oxidationszyklus durch den Abfang propagierender Radikale ( $\text{POO}^\bullet$ ,  $\text{R}^\bullet$ ) und werden als kettenbrechende (Donor-)Antioxidantien bezeichnet (*chain breaking donor antioxidants*, CB-D). Sie stellen ein leicht abstrahierbares Wasserstoffatom zur Verfügung und reduzieren Peroxyradikale  $\text{POO}^\bullet$  zu Hydroperoxiden  $\text{POOH}$ . Folglich reagieren die primären AO als H-Donor, wobei die Wasserstoffübertragung umso schneller erfolgt, je geringer die sterische Hinderung des Moleküls ist. Die Effektivität der primären AO hängt maßgeblich von der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der phenolischen OH-Gruppe ab. Einfache Phenole verfügen über Bindungsenergien von  $\text{BDE}_{\text{OH}} = 360\text{--}380 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[38]</sup> Damit liegen sie nach ZHU ET AL. etwa 70 bzw. 130  $\text{kJ mol}^{-1}$  unterhalb der BDE von Alkoholen bzw. Wasser, aber gleichauf mit der BDE von Peroxiden und Hydroperoxiden.<sup>[38]</sup> Die Konsequenz daraus ist eine effiziente Radikal-Inhibierung von Alkoxy- und Hydroxylradikalen, jedoch nicht von Peroxid- und Hydroperoxid-Radikalen. Die phenolische BDE sollte nach VARATHARAJAN und PUSHPARANI für ein effektives Quenchen der Autoxidation demnach mit einer Differenz von etwa  $\Delta\text{BDE}_{\text{OH}} = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  merklich unter den BDE-Werten von Peroxiden und freien Hydroperoxid-Radikalen liegen ( $\text{BDE} = 368\text{--}376 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[39]</sup>

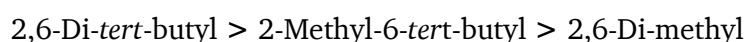
Die Grundstrukturen phenolischer AO basieren heute überwiegend auf 2,6-Di-*tert*-butyl-Phenol und Butylhydroxytoluol (BHT). Ihre sterische Hinderung in 2,6-Position beeinflusst substantziell die antioxidative Wirksamkeit. Die Einführung der zwei *tert*-Butyl-Gruppen in die phenolische

*ortho*-Position verursacht nach BORDWELL ET AL. durch die sterische Überfrachtung um die Hydroxylgruppe einen Energieanstieg des Grundzustandes, wodurch die  $BDE_{OH}$  um 33–44 kJ mol<sup>-1</sup> sinkt.<sup>[40]</sup> Demnach ermöglichen die sterisch gehinderten Phenole neben der Inhibierung von Alkoxyl- und Hydroxylradikalen weiterhin die Inhibierung von Peroxid- und Hydroperoxid-Radikalen. Darüber hinaus wird durch die Delokalisierung des zusätzlichen Elektrons nach H-Abstraktion mit der Konjugation im Benzolring die C-O-Bindung gekürzt. Hierdurch wird das sauerstoffzentrierte Radikal in ein stabileres Hybrid-Sauerstoff-Kohlenstoff-zentriertes Radikal überführt. Das zurückgebliebene Antioxidans-Radikal (Phenoxyradikal) reagiert aufgrund seiner sterisch gehinderten und weniger reaktiven Phenolposition nicht weiter im Radikalkettenmechanismus (Schema 2-8).



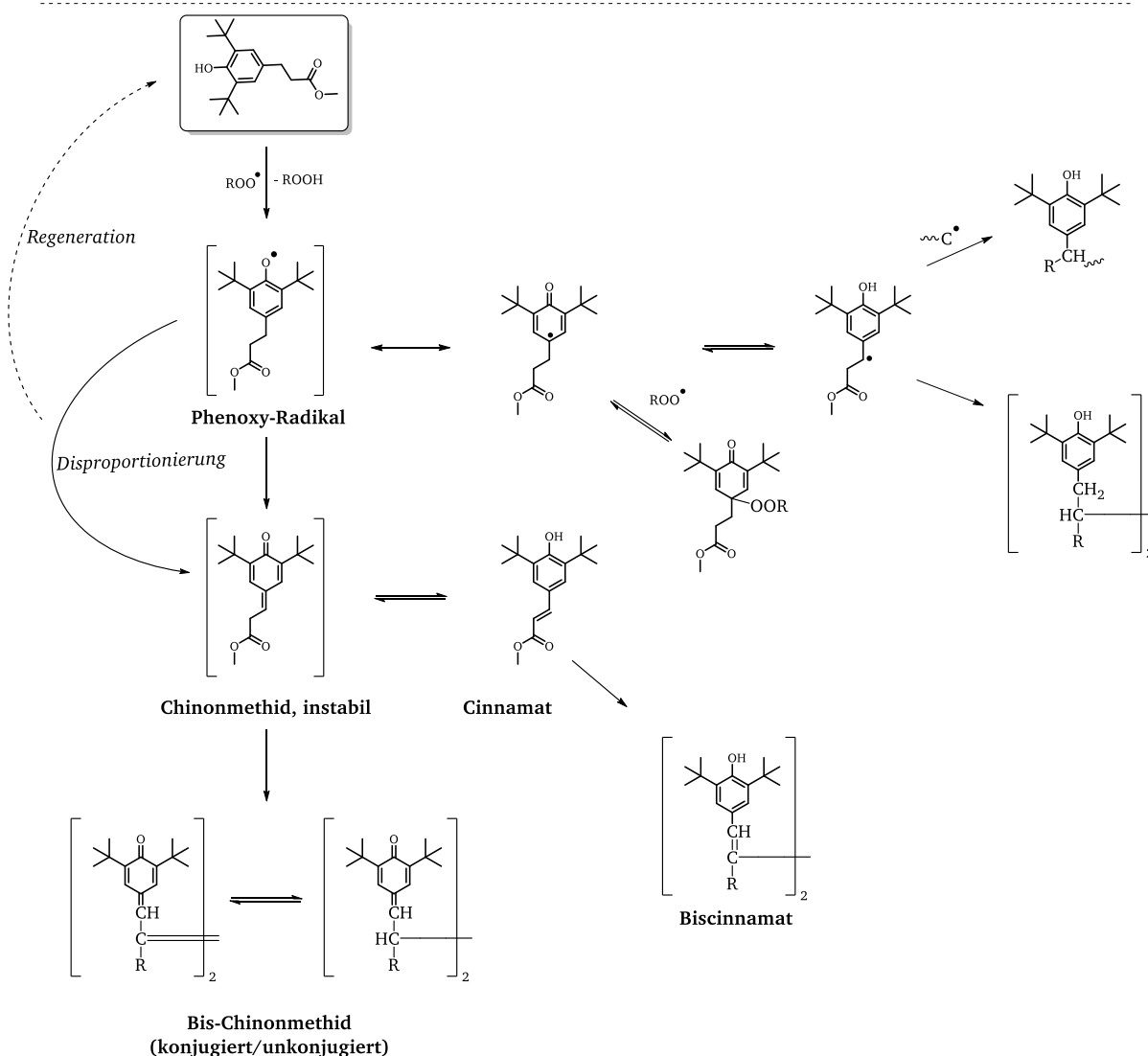
**Schema 2-8:** Delokalisierung und Konvertierung des sauerstoffzentrierten Radikals in das stabilere Hybrid-Sauerstoff-Kohlenstoff-zentrierte Radikal, umgezeichnet nach BORDWELL ET AL.<sup>[40]</sup>

Sterisch anspruchsvolle AO verhindern jedoch auch die Reaktion von Radikalen mit der phenolischen Hydroxylgruppe, wodurch ein Kompromiss zu Gunsten der weniger reaktiven, aber effektiven Di-*tert*-Butyl-Phenole eingegangen wird. Die Rate der H-Abstraktion steigt mit Abnahme der sterischen Hinderung in 2- und 6-Position.<sup>[11 S. 43-45]</sup> Einen Einfluss auf ihre antioxidative Wirksamkeit hat dies nach MAIER und SCHILLER jedoch nur bei höheren Temperaturen, da weniger stabile Phenoxyradikale erst bei Temperaturen > 120 °C Wasserstoffatome aus Polymeren abspalten können und ihre Wirkung hierdurch herabgesetzt wird.<sup>[24 S. 17]</sup> Die Stabilität der entstehenden Phenoxyradikale steigt hingegen mit Zunahme der sterischen Hinderung in folgender Reihenfolge:<sup>[24 S. 17]</sup>



Die Klasse sterisch gehinderter Phenole mit einer Propionatgruppe in 4-Position ist am effektivsten für Polymere unter Dauer-Wärmebehandlung. Nach MAIER und SCHILLER kann die Regeneration des Phenols durch Disproportionierungsreaktion unter Bildung eines Chinonmethids erfolgen, wenn das Phenoxy mindestens ein H-Atom am Kohlenstoff vicinal zur 4-Stellung des aromatischen Rings trägt.<sup>[24 S. 17]</sup> Ähnlich wie Sulfide als Hydroperoxid-Zersetzer zeigen auch die sterisch gehinderten Phenole somit eine überstöchiometrische Aktivität.

\_\_\_\_\_



**Schema 2-9:** Bildung eines Phenoxyradikals am Beispiel von Metilox mit möglichen Folgereaktionen als elementarer Bestandteil des Stabilisierungsmechanismus. [24 S. 18, 43 S. 705, 44 S. 136]



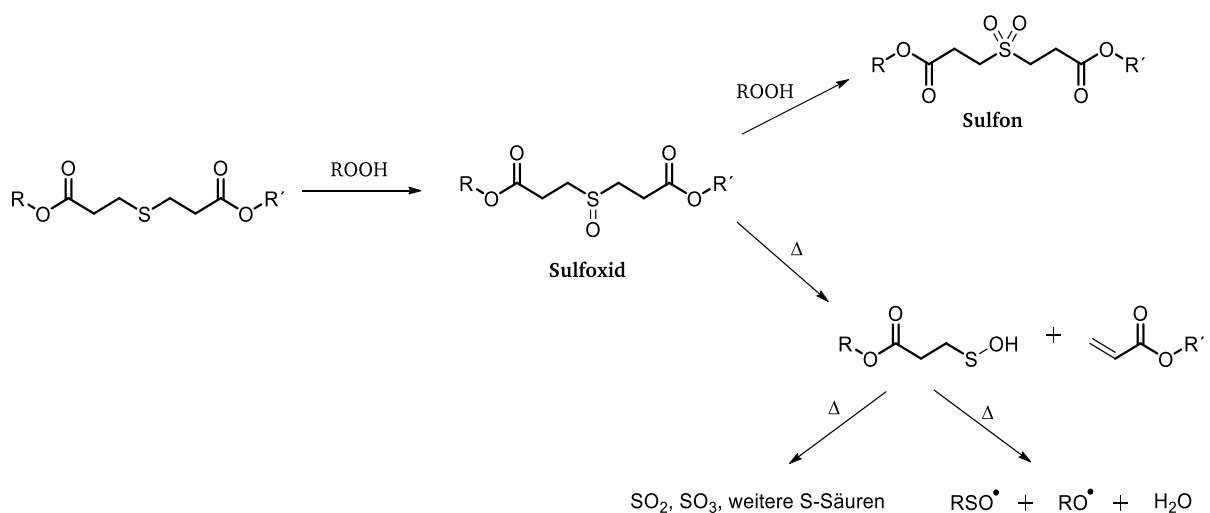
Der Methylester wird heute als Intermediat für zahlreiche kommerzielle AO verwendet. Die Synthese des auch unter dem Namen *Metilox* bekannten Methylesters wurde bereits 1962 von MEIER und DEXTER (Geigy AG) zum Patent angemeldet.<sup>[45]</sup> Sie erfolgt durch elektrophile aromatische Substitution aus 2,6-Di(*tert*-butyl)phenol mit Acrylsäuremethylester unter Basen-Katalyse mit u. a. KOH oder KOtBu (Schema 2-9).<sup>[6, 46]</sup> Dabei reagiert das intermediär gebildete Carbanion in einer Michael-Addition mit dem Methylsäureacrylester, wobei das Produkt nach Ansäuern als weißer Feststoff ausfällt. Die Umesterung von Metilox mit diversen Alkoholen führt u. a. zu kommerziell bedeutsamen phenolischen Antioxidantien. Viele von ihnen sind aufgrund ihrer geringen Toxizität konform gemäß der Bundesbehörde zur Überwachung von Nahrungs- und Arzneimitteln (*Food and Drug Administration*, FDA) und eignen sich demnach zur Anwendung in Lebensmittelverpackungen.<sup>[47 S. 90]</sup> Tabelle 2-3 veranschaulicht eine Auswahl an bedeutsamen, kommerziellen, primären AO.

**Tabelle 2-3:** Kommerziell relevante primäre AO-Entwicklungen.<sup>[24 S. 117-119]</sup>

Code	Strukturformel	CAS-Nummer	M / g mol <sup>-1</sup>
AO-3		2082-79-3	530,86
AO-7		23128-74-7	636,95
AO-10		36443-68-2	586,76
AO-16		27676-62-6	784,10
AO-18		6683-19-8	1177,63

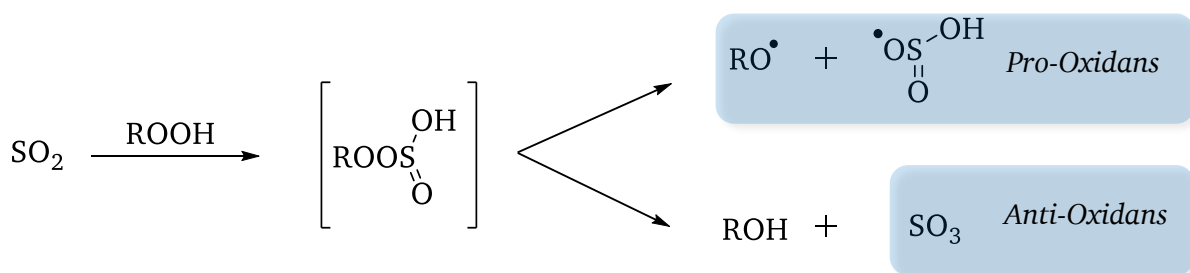
## 2.5.2. Sekundäre Antioxidantien

Phenolische AO zeigen in Kombination mit sekundären AO wie etwa Organoschwefel(II)verbindungen ein synergistisches Verhalten in der thermo-oxidativen Langzeit-Stabilisierung von Polyolefinen.<sup>[48, 49]</sup> Sekundäre AO verlängern die Lebensdauer von teuren, primären AO und tragen somit zur Kostensenkung der thermo-oxidativen Stabilisierung von Polymeren bei. Bekannte sekundäre AO sind neben den stöchiometrisch reagierenden Organophosphorverbindungen (Phosphite, Phosphonite) Organoschwefelverbindungen wie Sulfide, Dialkyl-, Dithiocarbamate oder Thiodipropionate. Die Thio-Verbindungen schützen das Polymer vor thermischer Zersetzung, indem sie die durch Autoxidation gebildeten Hydroperoxide (ROOH) in nicht-radikalische, unreaktive und thermisch stabile Spezies wie Alkohole umwandeln. Dabei werden sie selbst vom Sulfid zum Sulfoxid und anschließend zum Sulfon oxidiert. Sekundäre Antioxidantien werden infolgedessen auch Hydroperoxid-Zersetzer genannt. Der stabilisierende Effekt beruht neben der zweistufigen Oxidation zum Sulfon auf der Fähigkeit, antioxidative Sulfensäuren aus dem Sulfoxid-Intermediat auszubilden (Schema 2-10).<sup>[24 S. 19-20]</sup> Die Bildung von Sulfensäure beruht nach KINGSBURY und GRAM auf der thermischen Zersetzung von Sulfoxiden mit mindestens einem H-Atom eines  $\beta$ -Kohlenstoffs zur Sulfinylgruppe durch *cis*-Eliminierung.<sup>[50]</sup> Eine gute Übersicht über die möglichen Reaktionen der Thiodipropionate findet sich u. a. in ALMALAIKA.<sup>[51 S. 550]</sup> Schema 2-10 veranschaulicht beispielhaft und vereinfacht den komplexen Inhibierungsmechanismus eines Thiodipropionatesters.



**Schema 2-10:** Mechanismus der Hydroperoxid-Zersetzung am Beispiel eines Thiodipropionats. <sup>[24 S. 19-20]</sup>

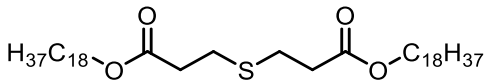
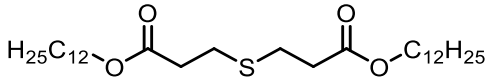
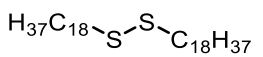
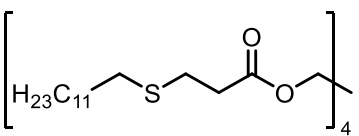
Der genaue Wirkmechanismus der Hydroperoxid-Zersetzer ist äußerst komplex und bis heute nicht eindeutig erforscht. HUSBANDS und SCOTT sowie weitere Wissenschaftler berichten jedoch, dass im Rahmen der Hydroperoxid-Zersetzung gebildetes  $\text{SO}_2$  die essenzielle Spezies mit peroxidolytischer Katalyseeigenschaft bei Gebrauchstemperaturen ist.<sup>[51 S. 550, 52, 53]</sup> Demnach erfolgt die Weiterreaktion von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ , das darüber hinaus als Katalysator für die ionische Hydroperoxid-Zersetzung gilt. Als Nebenreaktion entstehen jedoch auch freie Radikale, wodurch ein pro-oxidativer Effekt beobachtet wird (Schema 2-11).<sup>[52–54]</sup>



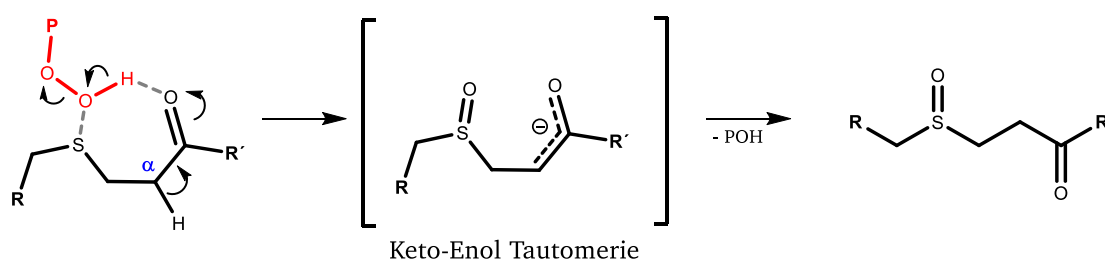
**Schema 2-11:** Mechanismen der Hydroperoxid-Zersetzung durch Thiodipropionatester nach AL-MALAIKA.<sup>[54]</sup>

SCOTT und SHEARN konnten zeigen, dass Thiodipropionatester keinen stabilisierenden Effekt auf die Schmelzestabilität von Polypropylen ausüben.<sup>[55]</sup> Die Bildung von Sulfoxiden und nachfolgenden Oxidationsprodukten erfolgt nach ZWEIFEL sehr langsam, sodass sie primär für die Langzeit-Hitzebeständigkeit von Kunststoffen bei Gebrauchstemperaturen bis zu 150 °C eingesetzt werden.<sup>[11 S. 56]</sup> Da Thiosynergisten bevorzugt vor Phenolen mit Hydroperoxiden reagieren und dabei farblose Produkte bilden, können sie weiterhin die Verfärbungstendenz primärer phenolischer AO reduzieren. Tabelle 2-4 veranschaulicht vier kommerziell bedeutsame Thiosynergisten. Der überwiegende Teil kommerzieller Thio-Stabilisatoren beruht dabei auf Dialkylthiodipropionatestern.

**Tabelle 2-4:** Kommerziell bedeutsame Thiosynergisten mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge.<sup>[24 S. 127-128]</sup>

Code	Strukturformel	CAS-Nummer	M / g mol <sup>-1</sup>
TS-1		693-36-7	683,17
TS-2		123-28-4	514,85
TS-4		2500-88-1	571,10
TS-6		29598-76-3	1161,95

KÚDELKA ET AL. konnten den Nachweis erbringen, dass benachbarte Carbonylgruppen des Schwefels aufgrund des aktiveren  $\alpha$ -H Atoms zur Carbonylgruppe einen katalysierenden und somit peroxidolytischen Effekt auf die Hydroperoxid-Zersetzung ausüben.<sup>[56]</sup> Schema 2-12 illustriert den katalysierenden Effekt durch die elektronenziehende Ester-Carbonylgruppe im Rahmen eines sechsgliedrigen Übergangszustands mit Keto-Enol-Tautomerie.



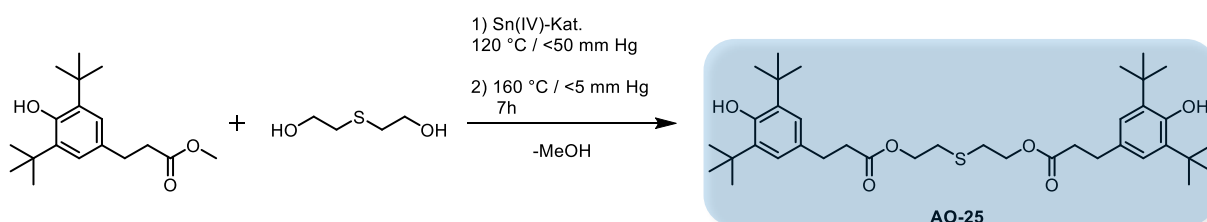
**Schema 2-12:** Katalyse der Hydroperoxid-Zersetzung durch zum Schwefel-Atom benachbarten elektrophilen Carbonyl-Sauerstoff im Rahmen eines sechsgliedrigen Übergangszustandes mit nachfolgender Keto-Enol-Tautomerie.

### 2.5.3. Bifunktionelle Antioxidantien

Bifunktionelle Stabilisatoren vereinen die Funktion als H-Donor (kettenbrechende Antioxidantien) und Hydroperoxid-Zersetzer. Ihr Vorteil liegt in der homosynergistischen Wirkung in einem Molekül. Insbesondere die thermo-oxidative Langzeit-Stabilität kann durch den Synergismus signifikant verbessert werden. Sie vermeiden darüber hinaus die Notwendigkeit eines Co-Stabilisators und vereinfachen die Lagerung, Handhabung und den Gebrauch des bifunktionellen Stabilisators gegenüber den jeweiligen Einzelkomponenten.

SCOTT ET AL. verglichen Alkyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-Sulfide, die über sulphidisch gebundenen Schwefel verfügen, mit äquimolaren Mischungen aus phenolischem AO (Butylhydroxytoluol, BHT) und nichtphenolischen Sulfiden und fanden eine überlegene antioxidative Wirkung des multifunktionalen AO gegenüber der Mischung aus primärem und sekundärem AO.<sup>[49, 57]</sup> Das multifunktionale AO 4,6-Bis(octylthiomethyl)-*o*-cresol<sup>[7, 58]</sup> (AO-24)<sup>[24 S. 120]</sup> wird heute u. a. unter dem Handelsnamen Irganox® 1520 (BASF SE) vertrieben (s. Tabelle 2-5).

DEXTER ET AL. (Geigy Chemical Corp.) beschrieben bereits in ihrem Patent (US3441575) aus dem Jahr 1964 die Synthese bifunktioneller AO mit sterisch gehindertem Phenol und Thiosynergist.<sup>[59]</sup> Ein heute noch aktuelles und im Großmaßstab produziertes AO aus ihren Forschungsarbeiten ist das kommerziell erhältliche 2,2'-Thiodiethylen bis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] (AO-25)<sup>[24 S. 121]</sup>, das über die Metilox-Zwischenstufe produziert wird (Schema 2-13). Die Synthese erfolgt über eine Umesterungsreaktion mit Thiodiglykol bei Unterdruck und Übergangsmetall-Katalyse (i. d. R. Ti(IV), Sn(IV)).<sup>[60, 61]</sup> Das AO besitzt eine geringe Flüchtigkeit und liegt in weißer, kristalliner Form vor.

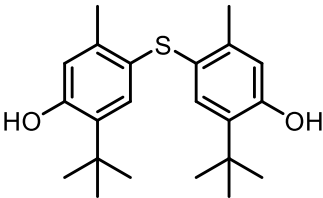
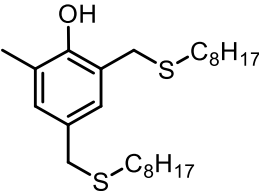
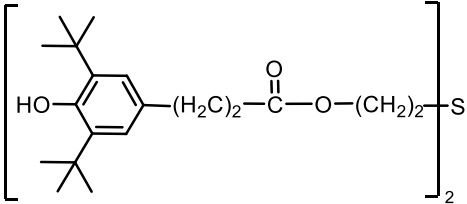
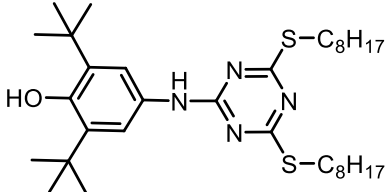


**Schema 2-13:** Syntheschema für AO-25, ausgehend von Metilox und Thiodiglykol nach ROSS ET AL.<sup>[60]</sup>

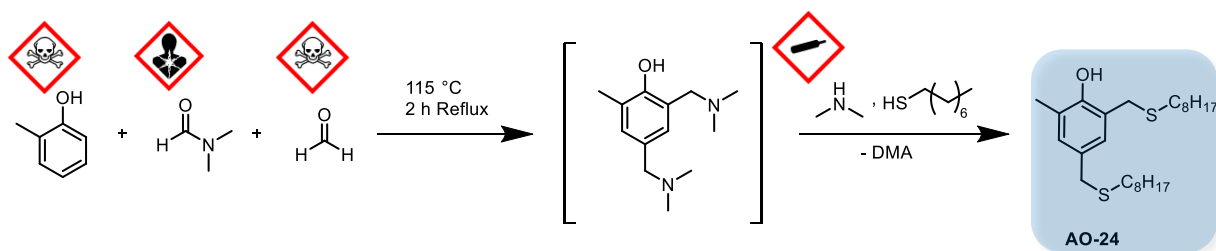
Grundsätzlich sind schwefelhaltige Antioxidantien, die sowohl eine sterisch gehinderte phenolische Gruppe als auch eine Thio-Gruppe in einem Molekül beinhalten, bekannt und kommerziell teilweise verfügbar. Die Synthese dieser intramolekular synergistisch wirkenden Stabilisatoren ist in zahlreichen Patenten wie beispielsweise GB1103145, EP275832, EP428973, DE3636400, DE2364126, US3245992, US4727103 und US3257354 beschrieben. Bis auf wenige Ausnahmen wie u. a. AO-25 erweist sich die Synthese zumeist jedoch als preisintensiv oder führt zu unerwünschten Nebenreaktionen. Der größte Nachteil liegt indes im niedrigen Molekulargewicht (AO-25: 643 g mol<sup>-1</sup>) und der synthetisch begrenzten Eduktauswahl der Thio-Alkohole zur Umesterung mit dem phenolischen Methylester, um einen höheren Molekulargewichtsaufbau zu erreichen. Entsprechend basieren die heute kommerziellen bifunktionellen AO noch überwiegend auf Entwicklungen der 1960er bis 1990er Jahre.<sup>[8, 9, 62–64]</sup> Sie stellen jedoch nach wie vor den Stand der Technik bifunktioneller AO dar.

Tabelle 2-5 enthält vier kommerzielle Beispiele.

**Tabelle 2-5:** Kommerziell relevante bifunktionelle AO-Entwicklungen.<sup>[24 S. 120-121]</sup>

Code	Strukturformel	CAS-Nummer	M / g mol <sup>-1</sup>
AO-22		96-69-5	358,54
AO-24		110553-27-0	424,75
AO-25		41484-35-9	642,93
AO-26		991-84-4	588,96

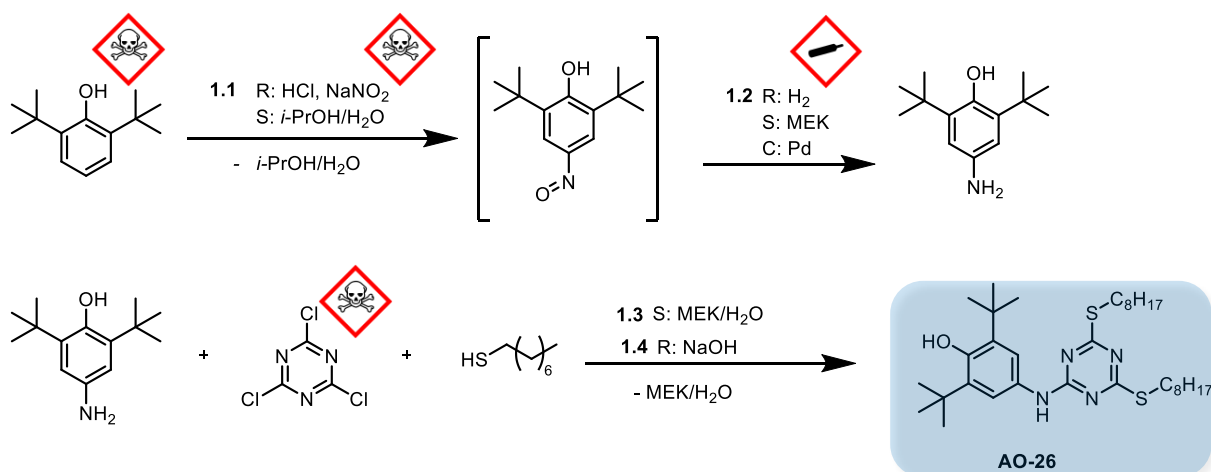
Von den in Tabelle 2-5 gezeigten AO liegt das in den 1980er Jahren von STEGMANN ET AL. entwickelte AO-24 in flüssiger Form vor.<sup>[62]</sup> Es kommt entsprechend überwiegend in Elastomeren wie SBS, EPDM oder auch in Dichtungsmitteln und Klebstoffen zum Einsatz.<sup>[65, 66]</sup> Die Synthese erfolgt u. a. aus *o*-Kresol, *n*-Octanthiol, *N,N*-Dimethylformamid und *p*-Formaldehyd in Gegenwart einer Base wie Dimethylamin (DMA) nach Schema 2-14 in einer Eintopfreaktion.<sup>[62]</sup>



**Schema 2-14:** Syntheschema von AO-24 nach STEGMANN ET AL.<sup>[62]</sup>

Da die sterische Hinderung des Phenols weniger stark ausgeprägt ist, kann das entstehende Radikal schwächer stabilisiert werden (s. Abschnitt 2.5.1). Auffällig sind jedoch die beiden langen Alkylketten von AO-24 zur besseren Kompatibilisierung in der unpolaren Polymermatrix. In späteren Untersuchungen konnten MEIER ET AL. zeigen, dass insbesondere die *ortho*-Position der Thio-Funktionalität einen für die Effektivität bevorzugten Abstand zum Phenol-Sauerstoff gegenüber der *para*-Position aufweist.<sup>[58]</sup> Neben dem niedrigen Molekulargewicht der Verbindung (424 g mol<sup>-1</sup>) ist der Syntheseweg insbesondere aufgrund toxikologisch bedenklicher Edukte jedoch nicht mehr zeitgemäß.

Wenige Jahre später wurde von TRITSCHLER ET AL. das bifunktionelle AO-26 entwickelt. Die Synthese erfolgte zunächst aus 2,6-Di-*tert*-butylphenol über ein Nitroso-Zwischenprodukt nach Nitrosierung (Schema 2-15).<sup>[9]</sup> Nach erfolgter Hydrogenierung wurde das resultierende sterisch gehinderte 4-Aminophenol mit Cyanurchlorid und 1-Octanthiol zum finalen AO umgesetzt.



**Schema 2-15:** Syntheschema von AO-26 nach TRITSCHLER ET AL.<sup>[9]</sup>

---

Das multifunktionale AO wird überwiegend als Prozessstabilisator in der Nachpolymerisation von ungesättigten Elastomeren verwendet und u. a. von SONGWON INDUSTRIAL unter dem Handelsnamen Songnox® 5650 vertrieben.<sup>[67]</sup> Das AO wird aufgrund seiner hervorragenden Effizienz in der thermo-oxidativen Langzeit-Stabilisierung von hauptsächlich Elastomeren und Klebstoffen stark nachgefragt. Um die weltweite Verfügbarkeit des Stabilisators zu gewährleisten, startete SONGWON im Jahr 2018 eine weitere Produktionsanlage von Songnox® 5650 in Gujarat (Indien).<sup>[67]</sup> Die Synthese gestaltet sich dennoch wesentlich komplexer und aufwendiger im Vergleich zum AO-24. Neben toxischen Edukten sind weiterhin Katalysatoren wie Platin und mehrere wässrige Aufarbeitungsschritte unter ökonomischer wie auch ökologischer Betrachtung unvorteilhaft.

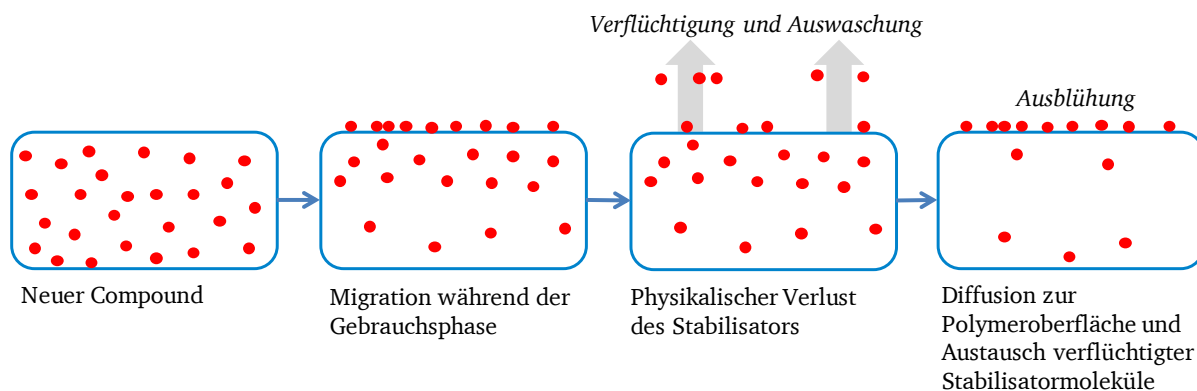
Neben der Fähigkeit der AO zur Stabilisierung von Polymeren sind weiterhin Sekundäreigenschaften wie die Farbstabilität, eine geringe Nebenproduktbildung oder auch eine geringe Flüchtigkeit sowie die Verträglichkeit im Polymer gewünscht.

## **2.6. Methoden zur Vermeidung von Migration und Stabilisatorverlust**

### **2.6.1. Stabilisatorverlust**

AO sollen das Polymer während seines Lebenszyklus vor oxidativer Schädigung schützen. Entsprechend ist es notwendig, dass der Stabilisator während der Herstellung, Verarbeitung und dem Gebrauch des Polymers möglichst nicht aus dem Substrat migriert. Die Verflüchtigung monomerer AO nach starker Migration sowie Lösungsmittelextraktion bilden die Hauptfaktoren für den Verlust von Stabilisatoren aus Polymeren.<sup>[68–70]</sup> Dabei erfolgt die Evaporation des Additivs i. d. R. leicht, wenn seine Konzentration oberhalb der Sättigung im Polymer liegt. Einen entscheidenden Einfluss auf die Evaporationsrate hat in diesem Zusammenhang die Dicke des Polymers. Bei einer Übersättigung des Stabilisators im Polymer kommt es rasch zur Akkumulation des Additivs an der Polymeroberfläche und infolgedessen zu einem Konzentrationsgradienten mit Ausblühungserscheinungen (*Blooming*). Auch das Auswaschen bei Lösungsmittelkontakt tritt in diesem Fall ein (*Leaching*).<sup>[71]</sup> Schema 2-16 veranschaulicht nach SCHEIRS den mechanistischen Aspekt der Stabilisatorausblühung sowie dessen Verlust aus dem Polymer durch Auswaschung.<sup>[43 S. 485]</sup>





**Schema 2-16:** Schematischer Mechanismus des Additiv-Verlustes durch Migration, Blooming und Verflüchtigung; umgezeichnet nach SCHEIRS.<sup>[43 S. 485]</sup>

In der Regel geht ein hohes Molekulargewicht von Stabilisatoren mit einer verringerten Evaporation in das umgebende Medium einher. CALVERT und BILLINGHAM stellten ein Modell zum Oberflächenverlust von Additiven auf.<sup>[70]</sup> BILLINGHAM konnte zeigen, dass der physikalische Verlust an niedermolekularen Stabilisatoren durch Verflüchtigung einen wesentlich größeren Negativeinfluss auf die Polymerstabilisierung ausübt als der Stabilisatorverbrauch durch chemische Reaktion.<sup>[72 S. 219-277]</sup> Kommerzielle AO verfügen für die thermo-oxidative Langzeit-Stabilisierung von Polymeren über eine mittlere Molmasse von i. d. R.  $\geq 500 \text{ g mol}^{-1}$ .<sup>[24 S. 14]</sup> CROMPTON berichtet über die Volatilität von Antioxidantien bei  $150^\circ\text{C}$  und beschreibt für das niedermolekulare BHT ( $M = 220 \text{ g mol}^{-1}$ ) einen Verlust von 30 % seiner Ausgangsmasse innerhalb von 15 Minuten.<sup>[73 S. 38]</sup> Für AO-18 (s. Tabelle 2-3, S. 16) mit einem weitaus höheren Molekulargewicht ( $M = 1177 \text{ g mol}^{-1}$ ) fand nach seinen Angaben im gleichen Zeitrahmen hingegen ein Massenverlust von lediglich 5 % statt.

Neben dem Molekulargewicht an sich sind darüber hinaus weitere Faktoren für den Stabilisatorverlust verantwortlich:<sup>[24 S. 14]</sup>

- Chemische Struktur des Additivs, Resistenz gegen Extraktion
- Flüchtigkeit des Additivs
- Polymer-Typ und Kristallinität
- Verträglichkeit und Löslichkeit des AO im Polymer

---

## 2.6.2. Migrationsverringierung und Immobilisierung

Prinzipiell versuchen Forscher den Additivverlust durch drei wesentliche Strategien zu reduzieren:

### 1.) Anhebung des Molekulargewichts durch Oligomerisierung

Diese Methode wird u. a. zur Synthese von AO-18 oder dem Thiosynergisten TS-6 verwendet und reduziert merklich die Volatilität und Diffusion der Stabilisatoren. Die Stabilisatoren enthalten hierzu mehrere gleichwertige funktionelle Gruppen in einem Molekül.

### 2.) Steigerung der AO-Polymer-Kompatibilisierung durch Alkylierung

Durch Alkylierung mit Fettalkoholen lassen sich lange Alkylketten an die funktionelle, aber relativ polare AO-Vorstufe anbinden. Hierdurch wird die Löslichkeit dieser amphiphilen AO in unpolaren Polymeren wie PP verbessert, wodurch wiederum deren Volatilität sinkt. Kommerzielle Beispiele sind das AO-3 oder der Thiosynergist TS-1. In den 1980er bis 1990er Jahren wurden bereits vermehrt Molekulargewichte um etwa  $500\text{--}2000\text{ g mol}^{-1}$  angestrebt, um den Stabilisatorverlust zu begrenzen und gleichzeitig eine akzeptable Mobilität in der amorphen Polymerphase zu gewährleisten.<sup>[74–77]</sup> Dieser Trend hält nach wie vor an:

MITROFANOVA ET AL. beschrieben im Jahr 2006 oligomere Thioether mit phenolischer Antioxidans-Funktionalität durch Substitution einer Dimethylamino-Gruppe an einem sterisch gehinderten Phenol durch diverse schwefelhaltige Oligoether mit terminaler Thiol-Gruppe.<sup>[78]</sup> Die Effektivität der AO hängt dabei neben dem Molekulargewicht u. a. maßgeblich vom Schwefel-Phenol-Verhältnis ab.

LI ET AL. konnten 2012 belegen, dass oligomere, dendritische AO mit hohen Molekulargewichten um  $1100\text{ und }2600\text{ g mol}^{-1}$  gegenüber den kommerziellen AO-18 und AO-7 in der oxidativen Stabilisierung von PP wesentlich effektiver waren.<sup>[79]</sup> Die große dendritische Molekularstruktur machte das AO weniger anfällig gegenüber Migration und Verflüchtigung. Ein kommerzieller Erfolg ist bisher indes nicht bekannt.

WU ET AL. berichteten im Jahr 2015 über neue makromolekulare AO auf Basis von sterisch gehinderten Phenolen sowie Thioether- und Urethangruppen zur Anwendung in Elastomeren mit einem Molekulargewicht um  $1100\text{ g mol}^{-1}$ .<sup>[80]</sup> Dabei verwendeten sie eine Thiol-Michael-Addition mit nachfolgender Addition des Alkoholgruppe-tragenden Präkursors an Isocyanate. Ein kommerzieller Erfolg ist jedoch auch hier bisher nicht bekannt.

---

### 3.) Verringerung der Migrationsneigung durch polymergebundene AO

Neuere Entwicklungen gehen auf die Immobilisierung der funktionellen Gruppen durch polymere und polymergebundene AO sowie die Anbindung auf feste Trägersubstrate (*Carrier*) wie bspw. Silica oder Kohlenstoffnanoröhren ein:<sup>[81–85]</sup>

KASZA ET AL. beschrieben 2017 im *Polymer Journal* die Funktionalisierung von hypervverzweigtem Polyglycerol.<sup>[86]</sup> Sie erreichten dabei einen Hydroxylanteil sterisch gehinderter Phenole von 64–77 % bei einem PDI von 1,33–1,66. Der Vergleich der thermo-oxidativen Effizienz erfolgte in PVC mit AO-18 als kommerzieller Referenz. Ihr makromolekulares AO zeigte dabei eine weniger starke Neigung zur Extraktion (*Leaching*) in Wasser und Hexan, jedoch nur eine gleichwertige Stabilisierungseffizienz als der kommerzielle oligomere Vergleich.

ZHANG ET AL. thematisieren die Synthese eines neuen PP-gebundenen phenolischen AO.<sup>[87, 88]</sup> Ihre Ergebnisse über die Phasenseparation von kommerziellen phenolischen AO in PP im Vergleich zu ihrem neuen AO erschienen 2018 in *Macromolecules*.<sup>[89]</sup> Sie konnten eine Co-Kristallisation ihres polymeren AO mit dem PP Homopolymer unter homogener Verteilung der funktionellen AO-Gruppen in der PP-Matrix erreichen. Neben der erfolgreichen thermo-oxidativen Stabilisierung des PP konnten sie einen verringerten Massenverlust durch vernetzte PP-Ketten feststellen. Weitere Untersuchungsergebnisse und eine Kommerzialisierung sind bisher nicht bekannt.

MANTEGHI ET AL. beschrieben 2016 im *Polymer Journal* makromolekular gebundene phenolische AO auf Basis von Ethylvinylacetat (EVA).<sup>[90]</sup> Die Synthese erfolgte durch Veresterung von 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit hydrolysiertem EVA (EVAL) und Ethylen-1-octen Copolymer, das mit langem Hydroxylgruppen-tragendem Monomer gepfropft wurde. In Verbindung mit Polypropylen zeigte der binäre Blend zwar eine signifikant geringere Tendenz zum Auswaschen (*Leaching*), jedoch blieb die Radikal-Inhibierungseffizienz nahezu unverändert.

Im Jahr 2018 berichteten MANTEGHI ET AL. über die Oberflächenfunktionalisierung von PP mit langkettigen, makromolekularen, sterisch gehinderten Phenolen.<sup>[91]</sup> Die Synthese des polymeren Stabilisators erfolgte durch eine Amidbindung zwischen sterisch gehinderter, Phenolgruppe-tragender Carboxylsäure und Amin-funktionalisiertem PP. Der Blend aus PP und polymerem Stabilisator ließ eine verbesserte thermische Stabilität und geringere Volatilität im Ver-

---

gleich zu einem mit AO-18 stabilisierten PP erkennen. Aufgrund der aufwändigen und ökonomisch unvorteilhaften Synthese über die Funktionalisierung des PP durch Bestrahlung mit Ar/O<sub>2</sub>-Plasma erscheint das AO jedoch von rein akademischem Interesse zu sein.

Im Ganzen gesehen sind polymerbasierte AO wiederum nahezu unlöslich in der Polymermatrix. Eine gewisse Löslichkeit stellt nach ZWEIFEL jedoch eine notwendige Bedingung für eine hohe Antioxidans-Aktivität dar, wodurch die polymeren AO nur eine geringe bis keine AO-Effektivität zeigen.<sup>[11 S. 117]</sup> Sie gehen zwar darüber hinaus nicht durch Verflüchtigung verloren, bilden dafür jedoch aufgrund geringer Diffusionsraten metastabile Zustände im Polymer aus und erreichen entsprechend kein Mischungsgleichgewicht mit der zu stabilisierenden Matrix.

Aktuelle Forschungen fokussieren summarisch gesehen überwiegend auf phenolische Strukturen. Der Bedarf an kombinatorischen AO (prim/sek.) für insbesondere die thermo-oxidative Langzeit-Stabilisierung von Polyolefinen besteht nach wie vor und wird nur ungenügend erforscht und zur Marktreife gebracht. Dabei können moderne Synthesekonzepte aus Querschnittsdisziplinen wie die Thiol-En-Reaktion einen neuen Anreiz schaffen, um zeitgemäße AO zu entwickeln.

## 2.7. Thiol-En-Reaktion

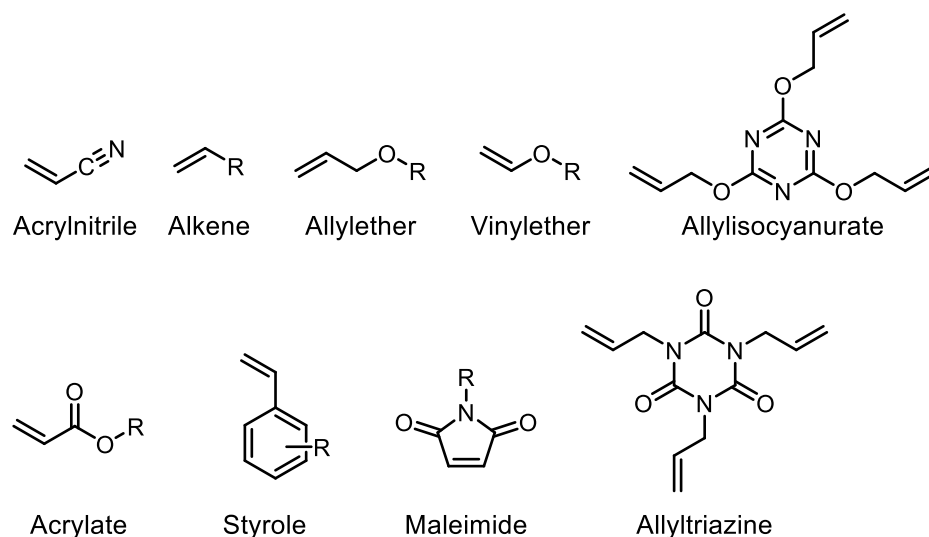
Die Grundlagen der Thiol-En-Chemie gehen auf CHARLES GOODYEAR zurück,<sup>[92]</sup> der in der Mitte des 19. Jahrhunderts erstmals die Vulkanisation von Naturkautschuk (*cis*-Polyisopren) mit Schwefel entdeckte.

Bedeutung gewann die Thiol-En-Chemie insbesondere Mitte des 20. Jahrhunderts als Methode zur Quervernetzung und Funktionalisierung von Polymernetzwerken mit verbesserten physikalischen und mechanischen Eigenschaften.<sup>[93]</sup> Das Konzept erweiterte sich schnell von der Bulkware-Chemie zur Synthese von Beschichtungen, Hydrogelen, funktionalisierten Biomaterialien oder Lithografie-Anwendungen.<sup>[94–97]</sup> Auch die Generierung von Hybridmaterialien auf Basis anorganisch/organischer Siloxantetraole wurde in der Literatur beschrieben.<sup>[98]</sup> CRAMER und BOWMAN beschrieben ein gesteigertes Interesse an der Thiol-En-Photopolymerisation zu Beginn der frühen 1990er Jahre.<sup>[93 S. 1-2]</sup> Sie machten dabei die wachsende toxikologische Besorgnis gegenüber Acrylatmonomeren dafür verantwortlich, dass die nichtacrylatbasierte Photopolymerisation via Thiol-En-Click-Reaktion ihren Durchbruch erlangte. Eine Übersicht zu den Fortschritten der Thiol-En-Chemie wurde 2004 von HOYLE ET AL. publiziert.<sup>[99]</sup>

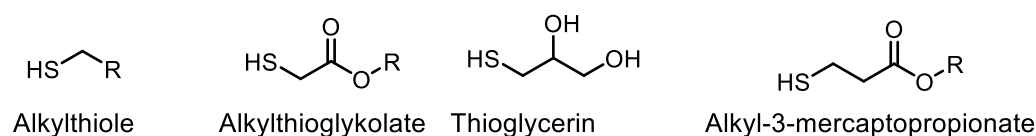
### 2.7.1. Funktionelle Gruppen und Reaktivität

POSNER stellte 1905 zum ersten Mal die gezielte Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe dar.<sup>[100]</sup> Der Begriff *Thiol-En* wird heute zur Beschreibung der radikalinduzierten Additionsreaktion von Thiolen mit einer Vielzahl ungesättigter funktioneller Gruppen wie u. a. Acrylnitrilen, Styrolen oder Vinyl-/Allyl-Verbindungen an inaktivierte C=C-Doppelbindungen verwendet.<sup>[101]</sup> Darüber hinaus lassen sich die Thioether über eine weitere große Anzahl organischer Substrate wie u. a. mit Epoxiden, Acrylaten oder Alkinen unter schnellen Reaktionsraten synthetisieren.<sup>[93 S. 35, 102 S. 256]</sup> Eine Übersicht über die Varietät der möglichen Thiol-Reaktionen findet sich u. a. in LOWE und BOWMAN.<sup>[93]</sup> Abbildung 2-2 veranschaulicht einige grundlegende funktionelle Thiol- und Alken-Gruppen für die Thiol-En-Reaktion.

#### En-Gruppen



#### Thiol-Gruppen



**Abbildung 2-2:** Ausgewählte Beispiele für typische Thiol-/En-Gruppen der Thiol-En-Reaktion nach CRAMER und BOWMAN.<sup>[93 S. 10]</sup>

Die Umsatzrate der Thiol-En-Reaktion ist nach MORGAN ET AL. direkt mit der Elektronendichte des En verbunden.<sup>[99]</sup> In der Regel sinkt nach Angaben der Autoren die Reaktivität des En mit abnehmender Elektronendichte der C=C-Doppelbindung. Elektronenreiche Alkene reagieren somit wesentlich schneller als elektronenarme Alkene.<sup>[103]</sup>

---

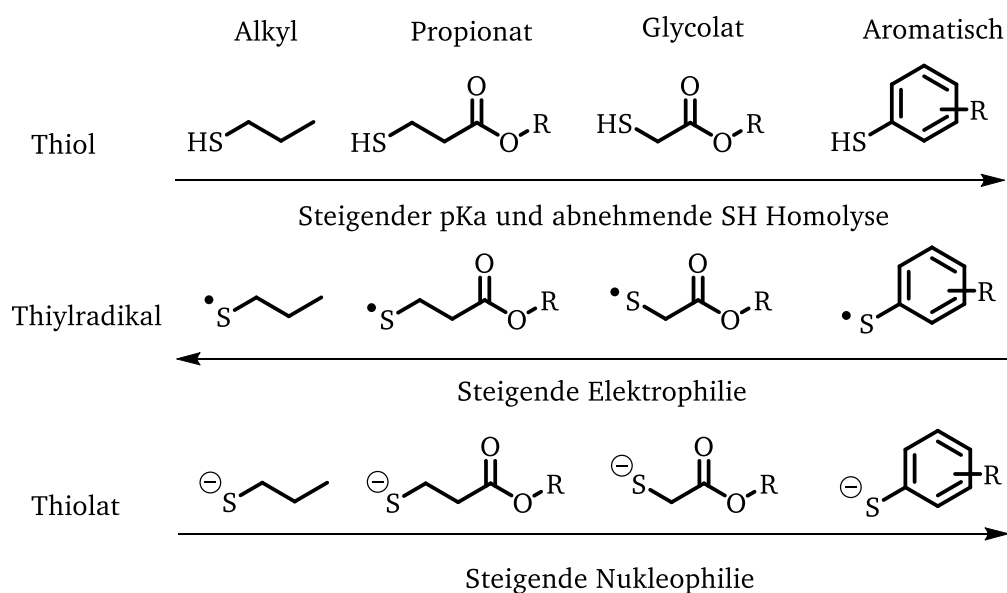
Die Ursache dieser Regel liegt darin begründet, dass hoch konjugierte Doppelbindungen durch Ausbildung stabiler Kohlenstoff-zentrierter Allylradikale während der Addition des Thiyl-Radikals zur C=C-Doppelbindung mit Thiolen sehr langsam reagieren. CRAMER und BOWMAN beschrieben die relativen Reaktivitäten abfallend von:<sup>[104 S. 11]</sup>

Vinylether > Propenyl > Alkene ~ Vinylester > Allylether ~ Allyltriazin ~ Allylisocyanurat > Acrylat > ungesättigte Ester > Maleimide > Acrylnitril ~ Methacrylat > Styrol > konjugierte Diene

Styrol stellt nach HOYLE ET AL. (neben Methacrylat, Norbornen und konjugierten Dienen) einen Sonderfall dar.<sup>[99]</sup> Das gebildete Kohlenstoff-zentrierte Radikal des Styrols ist nach ihren Angaben sehr stabil und produziert Radikale mit langsamer Rate an H-Abstraktion. Konjugierte Diene hingegen reagieren aufgrund ihrer exakten En-Position nach ihren Beobachtungen sehr schnell.

Weiterhin haben die Substituenten des Alkens einen großen Einfluss auf ihre Reaktivität. HOYLE und LEE ET AL. stellten weiterhin eine Abnahme der Reaktivität hoch-substituierter Alkene gegenüber einfach substituierten Alkenen durch Umsatzkontrolle via RTIR-Analyse (*real-time infrared*) fest.<sup>[99]</sup> Sie fanden heraus, dass terminal lokalisierte En-Gruppen multifunktionaler Alkene in radikalischen Kettenreaktionen die höchsten Reaktionsraten aufzeigen und zu favorisieren sind.

Die häufigsten Thiol-Strukturen sind Alkyl-Thiole, Thiol-Propionate, Thiol-Glykolate sowie aromatische Thiole. HOYLE ET AL. gaben für Thiole an, wie sich der pKa-Wert je nach chemischer Umgebung verhält und wie sich die Neigung zur SH-Homolyse durch Radikale verändert.<sup>[105]</sup> Nach ihren Angaben steigt die Elektrophilie der Thiylradikale hin zum Alkylthiol an, während die Nukleophilie der Thiolate bei aromatischen Thiolen höher ist (Abbildung 2-3). Die verschiedenen Thiolarten besitzen somit andere Reaktivitäten als Thiylradikale bzw. Thiolate, wodurch je nach verwendetem Substrat eine geeignete Reaktionswahl getroffen werden kann. Entsprechend reagieren elektronenreiche Alkene ausgezeichnet mit Radikalen, während elektronenarme Alkene für eine Michael-Addition geeignet sind. Weiterhin können Halogenalkane über eine nukleophile Substitution direkt mit Thiolen umgesetzt werden. Daraus resultiert eine große Bandbreite an möglichen Thiol-En-Reaktionen.<sup>[99]</sup>



**Abbildung 2-3:** Reaktivitäten diverser Thiol-, Thiyl- und Thiolat-Typen nach HOYLE ET AL.<sup>[105]</sup>

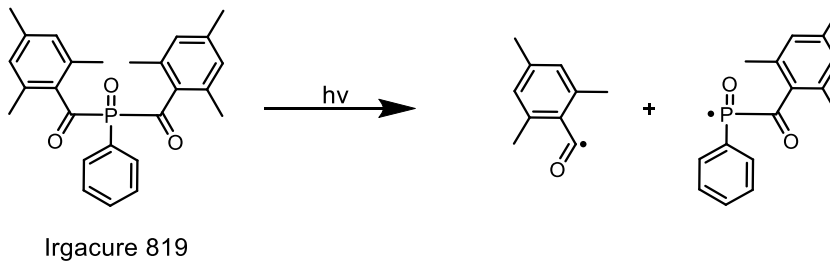
Ein großer Vorteil der Thiol-En-Reaktion basiert auf der hohen Toleranz gegenüber diversen Reaktionsbedingungen und Lösungsmitteln. So lässt sich die Reaktion nach SHARPLESS ET AL. aufgrund ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff in diversen Lösungsmitteln und sogar in Wasser selbst unter Luftsauerstoff durchführen.<sup>[106]</sup> Dies führt über klar definierte Reaktionswege zu einer hohen Selektivität und Ausbeute.

### 2.7.2. Mechanismus und Anwendung

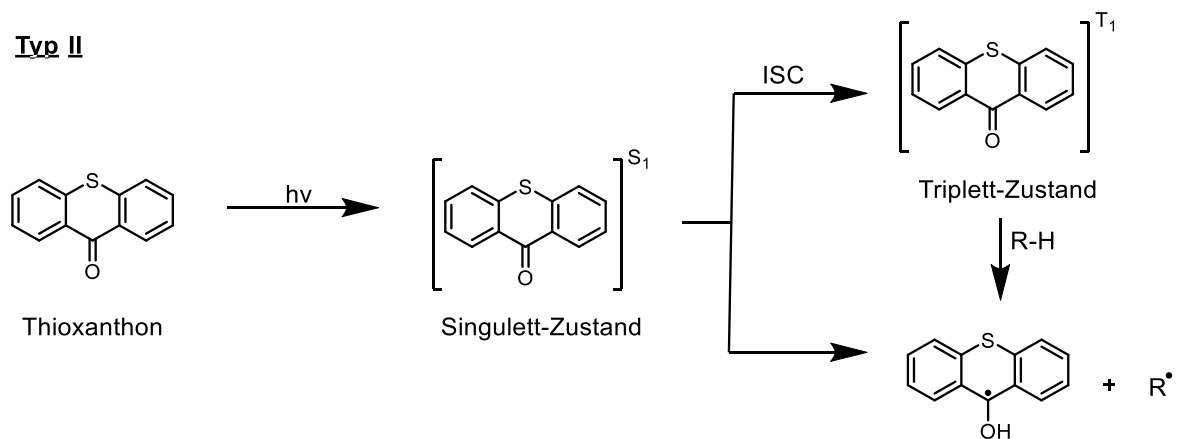
Die Addition des Thiols an die En-Verbindung erfolgt entweder radikalisch (z. B. durch photoinduzierte Katalyse) oder im Fall von Michael-Akzeptoren ionisch (i. d. R. Basen-Katalyse) nach einer Michael-Addition. Als Radikalstarter eignen sich insbesondere zwei Gruppen von Photo-Initiatoren: Typ I-Photo-Initiatoren initiieren unter Belichtung mit UV-Strahlung durch unimolekulare Fragmentierung ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spaltung) ohne Umwege im angeregten Zustand die Reaktion<sup>[107]</sup>, während Typ II-Photo-Initiatoren eine bimolekulare Reaktion durchlaufen. Sie werden zur Erhöhung der Startradikaleffektivität meist mit tertiären Aminen (Wasserstoffdonor) als Co-Initiator kombiniert und abstrahieren zunächst aus dem angeregten Zustand ein Wasserstoffatom des Amins, um freie Radikale zu generieren (Schema 2-17).<sup>[108]</sup> Der angeregte Zustand von Typ-II-Initiatoren ist ein Interkombinationszustand (*Intersystem Crossing*, ISC), der aus einem elektronischen Singulett-Zustand ( $S_1$ ) in einem langlebigeren Triplettzustand ( $T_1$ ) resultiert. Typ I-Photo-Initiatoren sind beispielsweise 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA), Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxide (TPO), Hydroxyacetophenon (HAP)

oder Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid. Letzterer ist auch unter der Handelsbezeichnung Irgacure® 819 bekannt. Typ II-Photo-Initiatoren sind beispielsweise Campherchinon, Thioxanthon oder Benzochinon.

#### Typ I



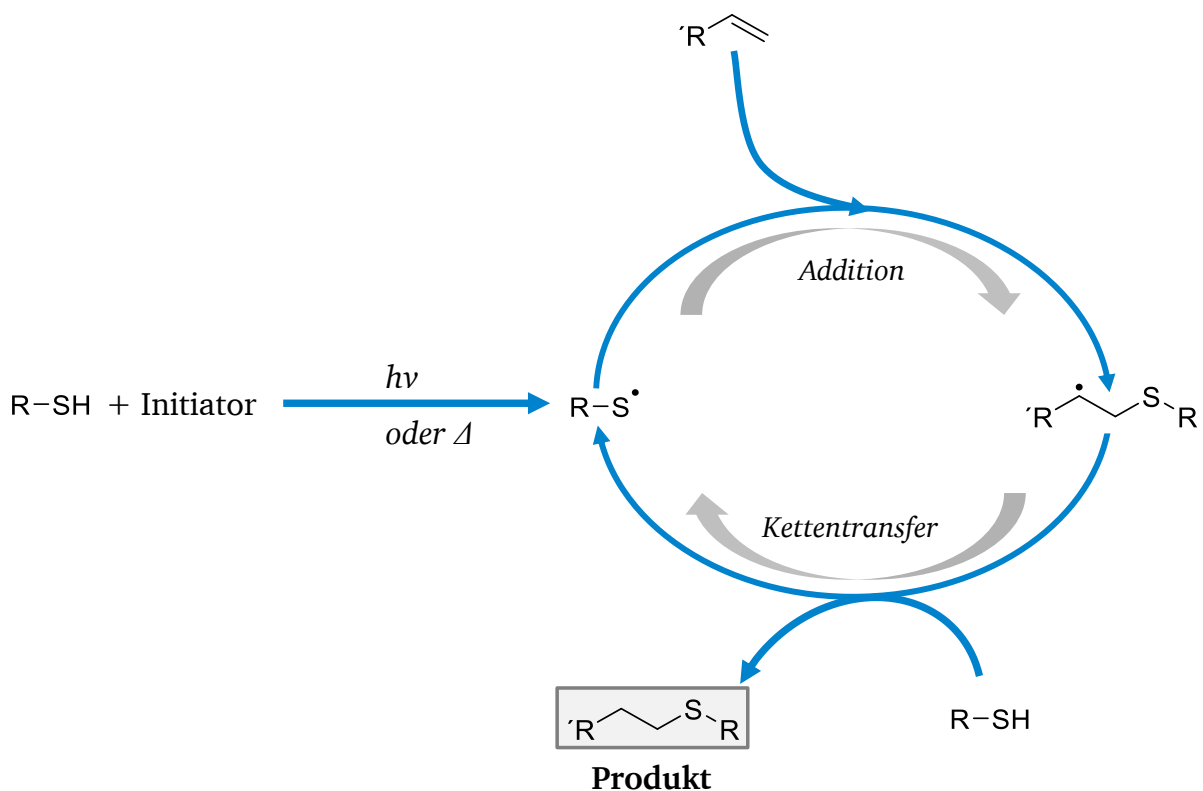
#### Typ II



**Schema 2-17:** Mechanistischer Zerfall von Photo-Initiatoren, unimolekular Typ I (oben), bimolekular Typ II (unten), in Anlehnung an DADASHI-SILAB ET AL.<sup>[108]</sup>

Prinzipiell ist die Thiol-En-Photoreaktion nach CRAMER ET AL. bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 254 \text{ nm}$  gegenüber der regulär mit Photo-Initiatoren verwendeten Wellenlänge von  $\lambda = 365 \text{ nm}$  auch ohne Initiator möglich.<sup>[109]</sup> Der Vorteil liegt nach Angaben der Autoren neben dem Kostenaspekt von Photo-Initiatoren weiterhin in der Vermeidung von Polymer-Vergilbungen aufgrund der Photo-Initiatoren. Neben der Photoinitiiierung ist weiterhin auch die thermische Initiierung mit gängigen thermolatenten Azo-Verbindungen wie beispielsweise AIBN oder Peroxiden wie Benzoylperoxid (BPO) möglich.<sup>[107, 110, 111]</sup> Schema 2-18 stellt den generellen Mechanismus der radikalischen Thiol-En-Kopplung vereinfacht dar.





**Schema 2-18:** Mechanismus der radikal induzierten Thiol-En-Kopplung, umgezeichnet nach KADE ET AL.<sup>[101]</sup>

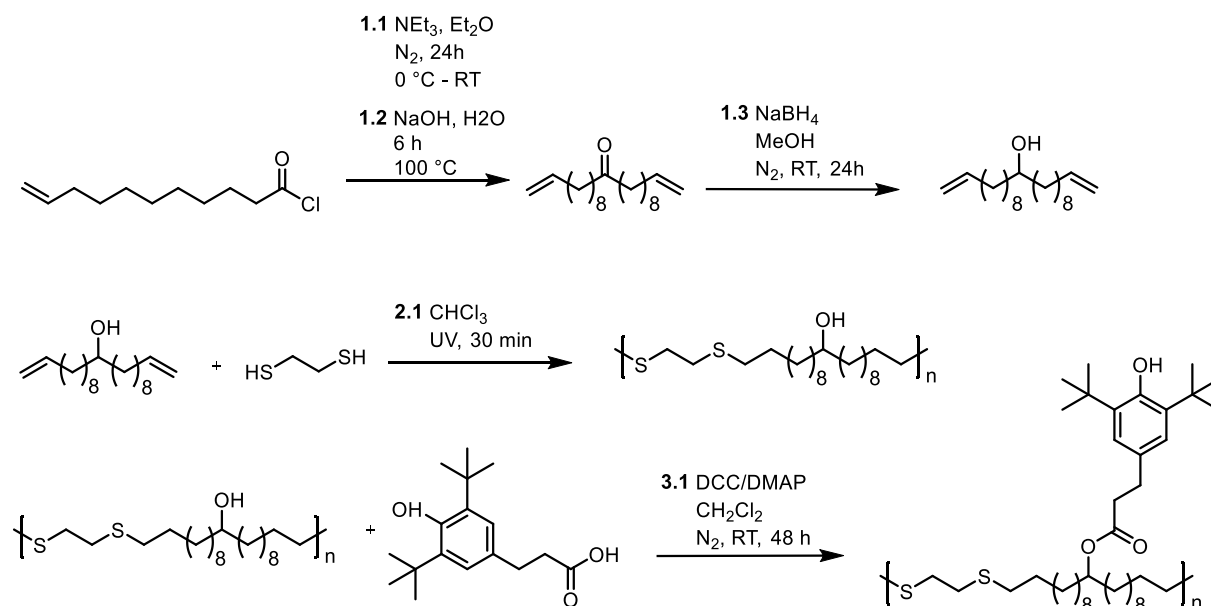
Initialer Schritt ist die Ausbildung eines Thiyl-Radikals durch Wasserstoff-Abstraktion am Thiol. Dieses Radikal greift die weniger substituierte Seite der En-Doppelbindung unter Ausbildung des *anti*-Markovnikov Produkts an.<sup>[103]</sup> Dabei ist die geknüpfte Thioether-Bindung auch in stark sauren oder basischen, oxidierenden und reduzierenden Medien stabil.<sup>[112]</sup>

### 2.7.3. Thiol-En-Reaktion in Verbindung mit Antioxidantien

Thioether sind als Co-Stabilisatoren in Verbindung mit sterisch gehinderten Phenolen zur thermo-oxidativen Stabilisierung von diversen Polymeren bekannt. Die Thiol-En-Reaktion ist im Zusammenhang mit der Synthese von Antioxidantien jedoch wenig literaturbekannt:

Sie wurde u. a. von WU ET AL. erwähnt und basierte auf der Umsetzung eines hydroxylterminierten Polybutadiens (HTPB) mit 2-Mercaptoethanol (EtSH) mit anschließender Anknüpfung eines Diisocyanats und einem sterisch gehinderten Phenol.<sup>[113]</sup> Die Effizienz-Betrachtung durch OIT-Analyse (160 °C) ergab eine um den Zeitfaktor 1,8 verbesserte thermo-oxidative Resistenz von additiviertem Naturkautschuk im Vergleich zu unstabilisiertem Kautschuk.

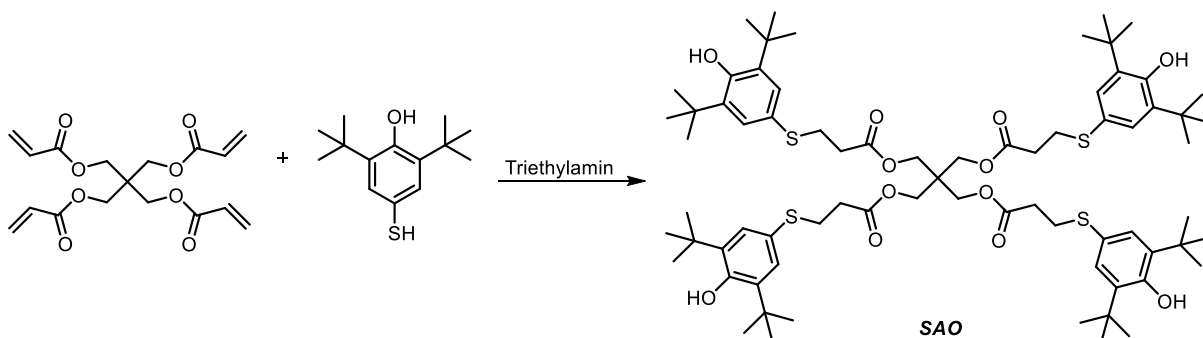
BEER ET AL. beschrieben 2014 die Synthese makromolekularer, bifunktioneller AO durch Thiol-En-Polyaddition mit 1,2-Ethandithiol nach Schema 2-19:<sup>[114]</sup>



**Schema 2-19:** Synthese der Vorstufe für das Kombinations-AO (oben) und Photo-initiierte Thiol-En-Polyaddition mit anschließender Funktionalisierung mit Metiloxsäure (unten) nach BEER ET AL.<sup>[114]</sup>

Sie erreichten Molekulargewichte von  $4200 \text{ g mol}^{-1}$  ( $M_w/M_n = 2,15$ ) und  $5300 \text{ g mol}^{-1}$  ( $M_w/M_n = 2,22$ ). Ihr Verfahren stellte sich aufgrund der aufwendigen und kostenintensiven Syntheseroute jedoch als unwirtschaftlich dar; ein kommerzieller Erfolg ist nach aktuellem Stand nicht bekannt. Darüber hinaus stellte sich kein synergistischer Effekt der primären und sekundären AO-Funktionalitäten ein. Die Ursache ist bisher unklar, jedoch gingen sie von einer ungünstigen Position der beiden AO-Funktionalitäten zueinander aus. Die Relevanz der AO-Aktivität von der intramolekularen Position der primären und sekundären Inhibierungseinheiten wurde u. a. auch von NISHIYAMA ET AL. hervorgehoben.<sup>[115]</sup>

WANG ET AL. synthetisierten 2013 ein hochmolekulares ( $1306 \text{ g mol}^{-1}$ ) und bifunktionelles AO nach Schema 2-20 über eine Thiol-Acrylat-basierte Michael-Additionsreaktion (SAO, 81 % Ausbeute).<sup>[116]</sup> Ihr Thiol-Intermediat 2,6-Di-*tert*-butyl-4-mercaptophenol synthetisierten sie nach YOKOYAMA ET AL. aus 2,6-Di-*tert*-butylphenol und Dischwefeldichlorid unter Iod-Katalyse (88 % Ausbeute).<sup>[117]</sup>



**Schema 2-20:** Synthese von *SAO* über Thiol-Acrylat-basierte Michael-Additionsreaktion nach WANG ET AL.<sup>[116]</sup>

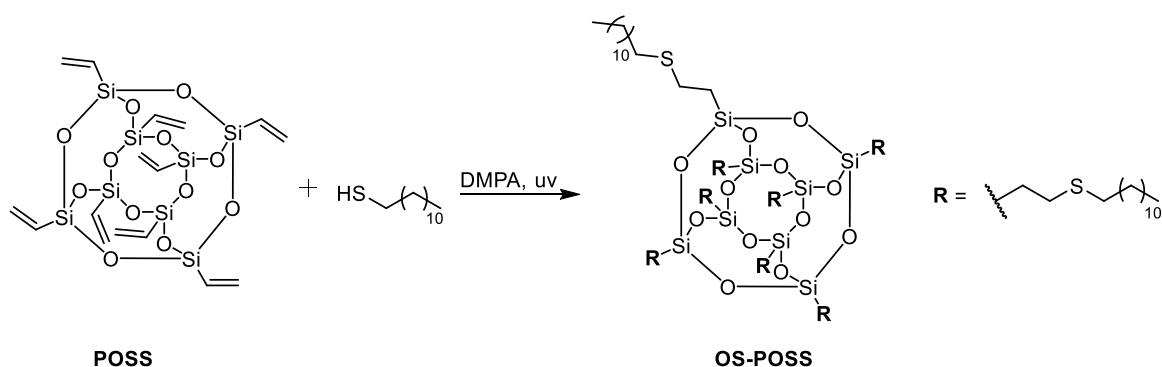
Der Effizienz-Vergleich erfolgte neben der OIT über ein Ofenalterungsverfahren (150 °C) unter Bestimmung des Anstiegs des Carbonylindex (CI) sowie des Erhalts der Bruchkraft  $\sigma_B$ . Die erhoffte antioxidative Effizienz dieses AO, das stark an das kommerzielle phenolische AO-18 angelehnt ist, lag im Vergleich zum bifunktionellen Standard AO-25 jedoch hinter den Erwartungen (Tabelle 2-6). Als Grund wurde die Molekularstruktur von *SAO* mit einer ebenfalls ungünstigen Position des Schwefels in 4-Position des Phenolrings vermutet.<sup>[116]</sup>

**Tabelle 2-6:** Kurzergebnisse zum bifunktionellen AO von WANG ET AL. im Vergleich zum Standard AO-25; 150 °C Ofenalterung zur Bestimmung von CI und  $\sigma_B$ .<sup>[116]</sup>

Stabilisator	OIT (210 °C, 100 % O <sub>2</sub> ) / min	Anstieg CI / h	Erhalt $\sigma_B$ / h
PP ( <i>blank</i> )	0	wenige Stunden	7
<i>SAO</i>	17,4	~450	672
AO-25	12,5	~970	1176

Darüber hinaus ist Dischwefeldichlorid ein Ausgangsstoff zur Herstellung von Kampfstoffen und unterliegt gemäß der Chemiewaffenkonvention (CWK) der Ausfuhrkontrolle. Die Zugänglichkeit des Thiol-Intermediats unterliegt somit Beschränkungen, wodurch die Synthese von *SAO* ohnehin nicht für die Kommerzialisierung geeignet ist.

In einer weiteren Arbeit aus dem Jahr 2013 synthetisierten WANG ET AL. ein sekundäres schwefelhaltiges AO (*OS-POSS*) basierend auf Octavinyloctasilasesquioxan (*POSS*) und 1-Dodecanthiol über eine Thiol-En-Click-Reaktion (Schema 2-21).<sup>[118]</sup> Die Ausbeute des weißen Feststoffs gaben sie mit 84 % an.



**Schema 2-21:** Synthese von *OS-POSS* nach WANG ET AL.<sup>[118]</sup>

Ihre Verbindung OS-POSS mit einem Molekulargewicht von  $2252 \text{ g mol}^{-1}$  erzielte strukturell bedingt nur ein unzureichendes Ergebnis in der thermo-oxidativen Langzeit-Stabilisierung von PP (Tabelle 2-7). Den Vergleich zum Stand der Technik ziehen sie mit einem binären Blend, bestehend aus dem primären Standard AO-18 und dem Thiosynergisten TS-6. Auch die Ergebnisse dieses bimolekularen AO liegen unter dem Standard. Zudem ist die Ausgangsverbindung Octavinyl-octasilasesquioxan keine Bulkchemikalie, wodurch die Syntheseroute ökonomisch betrachtet nicht zum kommerziellen Upscaling geeignet ist.

**Tabelle 2-7:** Kurzergebnisse zu OS\_POSS von WANG ET AL. im Vergleich zum Standard AO-25; 150 °C Ofenalterung zur Bestimmung von CI und  $\sigma_B$ .<sup>[118]</sup>

Stabilisator	OIT (210 °C, 100 % O <sub>2</sub> ) / min	Anstieg CI / h	Erhalt $\sigma_B$ / h
PP ( <i>blank</i> )	0	wenige Stunden	7
<i>OS-POSS</i>	1,5	~168	~336
AO-18/TS-6 (1:1)	6,8	~1104	~2856

## 2.8. Atomökonomie und E-Faktor

Die Bestrebungen einer nachhaltigen und ökologisch verträglichen Syntheseroute und Prozessführung sind heute aktueller denn je. PAUL T. ANASTAS von der Bundesbehörde U.S. EPA (*United States Environmental Protection Agency*) und JOHN C. WARNER der University of Massachusetts Boston entwickelten in diesem Zusammenhang 1998 die *Prinzipien der Grünen Chemie*.<sup>[119]</sup> Sie beinhalten zwölf Anhaltspunkte, um eine nachhaltige Herstellung von Chemikalien und chemischen Erzeugnissen zu gewährleisten.

---

Exemplarisch sind dies u. a.:<sup>[120]</sup>

- Abfallvermeidung statt Entsorgung
- Substitution toxikologischer und bedenklicher Chemikalien
- Steigerung der Energie-Effizienz
- Kurze Synthesewege
- Hohe Atomökonomie
- Verwendung von Katalysatoren
- Kreislaufwirtschaft von Hilfsstoffen und überschüssigen Edukten
- Prozessoptimierung statt traditioneller Verfahren

Im Hinblick auf synthetische Effizienz ist insbesondere der 1991 von BARRY M. TROST eingeführte Begriff der Atomökonomie von großer Bedeutung.<sup>[121]</sup> Er definiert die ökonomischen und ökologischen Aspekte einer effizienten Synthese und ist auch unter dem Synonym *Atomeffizienz* (AE) bekannt. Die AE drückt dabei den prozentualen Anteil an Edukt-Atomen einer chemischen Reaktion aus, die in die Produkte überführt wurden. Idealerweise sind dabei alle Atome der Ausgangsstoffe wieder im Reaktionsprodukt zu finden. Reaktionen hoher AE von bis 100 % sind insbesondere Diels-Alder-Reaktionen (perizyklische Reaktionen), Umlagerungen/Cyclisierungen, Isomerisierungen und Hydrierungen oder, wie im Falle der Thiol-En-Reaktion, Additionsreaktionen.

Zum Industriestandard der ökologischen Bewertung chemischer Reaktionen gehört neben der AE u. a. auch der nach SHELDON entwickelte Umweltfaktor (E-Faktor).<sup>[122, 123]</sup> Je weniger Syntheseschritte eine Zielverbindung benötigt, desto günstiger und niedriger ist der E-Faktor. Auch Faktoren wie die Vermeidung oder Rückgewinnung von Lösemitteln begünstigen den E-Faktor. So beträgt der E-Faktor für Grundchemikalien 1–5, für Feinchemikalien etwa 5–50 und für Pharmaprodukte 25–100.<sup>[122]</sup> Beide Faktoren sind über die Gleichungen Gl. 1 und Gl. 2 zugänglich.

$$AE \text{ in } \% = \frac{\text{Molmasse Produkt}}{\text{Molmasse aller gebildeten Produkte}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 1}$$

$$E - \text{Faktor} = \frac{\text{Masse Rohstoffe} - \text{Masse Produkt}}{\text{Masse Produkt}} \quad \text{Gl. 2}$$

---

Für die Entwicklung einer ökonomisch sowie ökologisch vorteilhaften Syntheseroute ist ein möglichst niedriger E-Faktor bei einer hohen AE anzustreben.

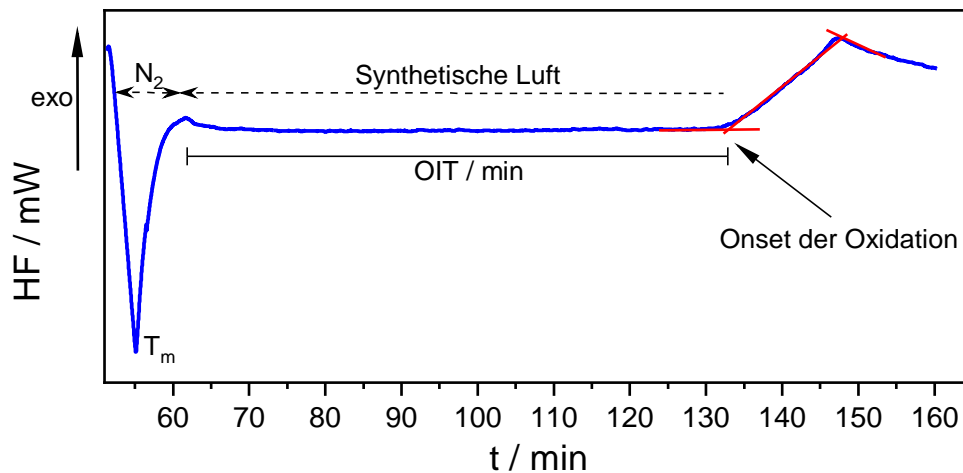
## 2.9. Alterungskennwerte und Grundlagen ausgewählter Prüfverfahren

Die thermo-oxidative Schädigung eines Materials ist nach EHRENSTEIN und PONGRATZ eine Funktion der Zeit.<sup>[19 S. 89-92]</sup> Dabei lässt sich die Qualitätsminderung eines Werkstoffs im Laufe seiner Gebrauchs- bzw. Alterungsphase anhand von definierten Schädigungswerten ableiten. Die Charakterisierung der induzierten Polymerschädigung folgt bewährten chemisch-physikalischen Messmethoden wie u. a. der Betrachtung:<sup>[19 S. 146-161]</sup>

- des Reststabilisatorgehalts durch Messung der Oxidationsinduktionszeit (OIT),
- des fortschreitenden Materialabbaus durch FTIR-Spektroskopie (Carbonyl-Anstieg),
- des alterungsbedingten Polymerabbaus durch Betrachtung der Schmelzevolumenfließrate und
- der alterungsbedingten Abnahme der Bruchdehnung  $\sigma_B$  des Materials.

### 2.9.1. Oxidationsinduktionszeit (OIT)

Die Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit (OIT) ist die Methode der Wahl, um die Effektivität von Antioxidantien zu beurteilen. Sie beruht auf der Reaktion von Polymeren mit Luftsauerstoff<sup>[124]</sup> und erfolgt i. d. R. durch statische DSC-Messung. Die zu untersuchende Probe wird in offenen Aluminium-Tiegeln unter Inertgasatmosphäre bis zur gewünschten Messtemperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polymers aufgeheizt und bei dieser Temperatur equilibriert. Es folgt die Spülgasumschaltung von Inertgas auf synthetische Luft, und es wird der Wärmefluss im Verlauf der Zeit detektiert und aufgezeichnet. Ist der Stabilisator in der Probe verbraucht, beginnt die thermo-oxidative Schädigung des Polymers und der Wärmefluss steigt aufgrund der stark exothermen Reaktion an. Die Bestimmung des *Onsets* der Reaktion und somit der Zeit bis zum Eintreten der Oxidation ergibt die OIT. Dabei gilt: Je höher die OIT, desto länger wurde die Probe durch das Antioxidans stabilisiert bzw. desto mehr Reststabilisatorgehalt ist in der Probe nach der Alterung enthalten. Abbildung 2-4 veranschaulicht beispielhaft das Vorgehen der OIT-Bestimmung an einer PP-Probe.



**Abbildung 2-4:** Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit (OIT) an einer PP-Probe bei 230 °C gemäß DIN EN ISO 11357-6:2013.

Die OIT-Werte stimmen nach DOBKOWSKI mit den initialen Zeitpunkten der Oxidationskurve und somit der Zeit bis zum Versagen (*time-to-failure*) überein und entsprechen der thermo-oxidativen Stabilität eines Polymers.<sup>[125]</sup> Oxidationsinduktionszeiten erlauben jedoch keine Aussage über die Langzeit-Oxidationsbeständigkeit von Proben. Die OIT-Analyse spricht demnach hauptsächlich auf primäre, phenolische Antioxidantien an. Insbesondere sekundäre Thiosynergisten werden aufgrund der kurzen Messzeit nicht erfasst, da sich die Hydroperoxide erst langsam im Verlauf der Alterung im Polymer bilden. Eine verlässliche Aussage über den (Rest-)Stabilisatorgehalt und die Stabilisierungseffizienz kann daher nur durch vergleichende OIT-Messungen während der Alterung erfolgen.

Aus isothermen OIT-Messungen lässt sich ferner die Aktivierungsenergie  $E_A$  ermitteln, die mindestens erforderlich ist, um die Oxidation des Polymers zu induzieren.<sup>[126]</sup> Die  $E_A$  wird in der Literatur als ein gängiger Parameter bezeichnet, um die Langzeit-Beständigkeit von Polymeren (mit/ohne Stabilisator) zu evaluieren.<sup>[125, 127, 128]</sup> Bestimmt wird sie aus der Induktionszeit der Polymer-Oxidation, bei festgelegter, isothermer Messtemperatur.<sup>[129, 130]</sup>

Nach GIMZEWSKI ist die Oxidationsrate des Polymers während der isothermen DSC-Messung durch die Rate der spontanen (Oxidations-)Initiierung limitiert, bis der zugesetzte Stabilisator einen kritischen Wert erreicht hat.<sup>[131]</sup> Die limitierte Reaktion lässt sich durch Gl. 3 ausdrücken:



---

Dabei folgt die Beziehung zwischen Polymer-Oxidation (*time-to-event*) und Temperatur einem Arrhenius-Verhalten. Die zugehörige Ratengleichung lautet:

$$\frac{-d[RH]}{dt} = [RH] \cdot [O_2] \cdot A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Gl. 4}$$

Aufgrund des Sauerstoffüberschusses durch den konstanten Gasfluss mit synthetischer Luft während der OIT-Messung ist  $[O_2] = \text{const.}$  Während der Induktionsperiode fällt die Konzentration  $[RH]$  des Polymers von ihrem initialen Wert  $[RH]_0$  auf einen kritischen Wert  $[RH]_{\text{ind}}$ , der nach GIMZEWSKI lediglich von der zugesetzten Stabilisatormenge abhängt.<sup>[131]</sup> Der vollständige Verbrauch des AO erfolgt bei  $[RH]_{\text{ind}}$  zur Induktionszeit  $t_{\text{ind}}$ , die dem Onset der gemessenen OIT entspricht. Nach BROWN werden folglich für die  $E_A$ -Analyse zwei Annahmen getroffen:<sup>[132 S. 191]</sup>

- 1.) Die Reaktion lässt sich durch eine kinetische Gleichung für den Reaktionsgrad  $\alpha$  beschreiben (Gl. 5).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} f(\alpha) \quad \text{Gl. 5}$$

- 2.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der Oxidation nur eine Funktion der Temperatur.

Es wird folglich von einer Reaktion pseudo erster Ordnung ausgegangen, da die Gesamtkinetik chemisch durch eine einzige Reaktion (den AO-Verbrauch während der Induktionsperiode) kontrolliert wird.<sup>[133]</sup> Der Oxidationsprozess wird durch die Reaktionsrate bzw. Induktionszeit  $t_{\text{ind}}$  kontrolliert, die proportional zu  $\exp(-E_A/RT)$  ist. Die erhaltenen Daten aus OIT und (Mess-)Temperatur werden durch eine lineare Regression nach Gl. 6 angeglichen und die  $E_A$  wird durch Auftragung von  $\ln(t_{\text{ind}})$  gegen  $1/T$  aus der Steigung  $E_A/R$  bestimmt.

$$\ln(t_{\text{ind}}) = \ln(A) + \frac{-E_A}{RT} \quad \text{Gl. 6}$$

$E_A$  ist die Aktivierungsenergie in  $\text{J mol}^{-1}$ ,  $R$  die Gaskonstante ( $8314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  die absolute Temperatur in K und  $A$  der pre-exponentielle Faktor in  $\text{min}^{-1}$ .

Generell ist die  $E_A$  umso höher, je länger das Polymer durch ein entsprechendes AO stabilisiert werden kann. Eine hohe  $E_A$  repräsentiert demnach eine hohe AO-Effizienz.



---

### 2.9.2. Carbonylindex

Die thermo-oxidative Alterung von Polypropylen führt im Rahmen des Polymerabbaus zur Akkumulation von Carbonylgruppen im Material. Mit IR-Spektroskopie kann die Zunahme des Carbonylgehalts (C=O-Gruppen) über die Absorptionsbande bei ca.  $1710\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.<sup>[134, 135]</sup> Aus der integrierten Fläche der Carbonylbande im Vergleich zu einer thermo-oxidativ unempfindlichen Referenzbande kann der Carbonylindex nach Gl. 7 bestimmt werden.

$$CI = \frac{A_{C=O}}{A_{Ref.}} \quad \text{Gl. 7}$$

Als interner Standard eignen sich u. a. die Referenzbande der C-H-Vibrationsschwingung bei  $3000\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ , die Bande der C-C-Streckschwingung bei  $998\text{--}972\text{ cm}^{-1}$  oder die asymmetrische C-C-Streckschwingung bei  $1166\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[134, 136, 137]</sup>

Der gesamte Carbonylbereich liegt etwa zwischen  $1800$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  und schließt weiterhin Absorptionsbanden von Nebenprodukten während der PP-Alterung mit ein.<sup>[134, 138, 139]</sup> Zu den Carbonyl-Produkten gehören ferner C=C-Doppelbindungen ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ), Carboxylsäuren ( $1712\text{ cm}^{-1}$ ), Aldehyd und Ketone ( $1715, 1725\text{ cm}^{-1}$ ), Ester ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ) sowie  $\gamma$ -Lactone ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[140, 141]</sup>

### 2.9.3. Schmelzevolumenfließrate

Die Schmelzevolumenfließrate (*Melt Volume Rate*, MVR) ist definiert als die Menge eines geschmolzenen Polymers, die durch eine Normdüse bei definierter Weglänge und Düsengeometrie durch ein Kapillarrheometer ermittelt wird.<sup>[1 S. 74-75]</sup> Dazu sind die Parameter Temperatur, Beladung an Polymer und das Messzeitintervall klar festgelegt. Die MVR für Polypropylen wird typischerweise mit einem Standardgewicht von  $2,16\text{ kg}$  und einer Schmelztemperatur von  $230\text{ °C}$  nach DIN EN ISO 1133 bestimmt.<sup>[142]</sup> Der MVR-Wert wird maßgeblich durch das Molekulargewicht eines Polymers beeinflusst. Ein Anstieg in der MVR resultiert aus einem Molekulargewichtsabbau durch bspw. thermo-oxidative Kettenspaltung des entsprechenden Polymers. Über die MVR lässt sich darüber hinaus die Schmelze-Massenfließrate (*Melt-Flow-Index*, MFI) bestimmen.<sup>[143 S. 90-91]</sup>

---

#### 2.9.4. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA beschreibt eine analytische Standardmethode zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Substanzen. Ihr Prinzip beruht auf der Erhitzung einer Probe in offenen Tiegel mit einer definierten Aufheizrate unter Schutzgas. Während der Aufheizphase wird die Probe nach und nach thermisch zersetzt, wobei die Gesamtmasse durch entweichende Zersetzungsgase kontinuierlich abnimmt. Dieses Pyrolyseverhalten lässt nach graphischer Auftragung der normierten Anfangsmasse  $m$  gegen die Temperatur  $T$  auf charakteristische Punkte wie die Temperatur zu Beginn der Zersetzung oder die Rückstandsmenge schließen. Der Kurvenverlauf zeigt typischerweise ein sigmoidales Verhalten. Durch die erste Ableitung  $dm/dT$  der TGA-Kurve ergibt sich die DTG-Kurve (differenzielle Thermogravimetrie), die proportional zur Pyrolysegeschwindigkeit ist und Informationen über die Temperatur des maximalen Massenverlustes der Probe wiedergibt. Weiterhin lassen sich aus ihr die Anzahl und Lage möglicher thermisch induzierter Zersetzungsstufen analysieren. Je nach Anforderung kann die Messung auch unter synthetischer Luft erfolgen, um weitere Informationen über die thermische Beständigkeit unter aeroben Bedingungen zu erhalten.

Über die TGA lässt sich darüber hinaus präzise der Dampfdruck unbekannter Verbindungen bestimmen. Der Dampfdruck einer Verbindung ist ein Maß für deren Volatilität<sup>[144]</sup>, wobei ein hoher Dampfdruck bei einer gegebenen Temperatur bedeutet, dass die Verbindung bevorzugt in der Gasphase statt in der kondensierten Phase (Flüssigkeit bzw. Feststoff) vorliegt. Generell ist ein Anstieg des Dampfdrucks mit einem Anstieg der Temperatur verbunden.

Die Information der Dampfdruckparameter ist entsprechend insbesondere im Hinblick auf mögliche Akkumulationen von toxischen Substanzen wie u. a. Pestiziden von großer Relevanz. In Bezug auf Stabilisatoren ist der Additivverlust durch Diffusion und anschließende Evaporation von der Polymeroberfläche ebenfalls von hohem Interesse. Neben der Reduktion der Polymerstabilisierungseffizienz kann ein Stabilisatorverlust in der Gasphase weiterhin im Rahmen von REACH zu Restriktionen des Additivs führen. Ein niedriger Dampfdruck neuer Stabilisatoren bei den entsprechenden Anwendungstemperaturen ist somit von bedeutendem Interesse.

Die Literatur beschreibt eine Vielzahl von Methoden, um den Dampfdruck von Substanzen zu bestimmen.<sup>[145 S. 15-27, 146 S. 291-292]</sup> Eine praktikable Methode, die sich auch in der Forschung etabliert hat, ist die thermogravimetrische Analyse unter Einbeziehung von bekannten Referenzsubstanzen. Sie basiert auf der sogenannten (Knudsen-)Effusionstechnik, bei der die Massenänderung einer Substanz bei definierter Temperatur detektiert wird.<sup>[147 S. 99-115]</sup>

Die Verwendung der sogenannten Knudsen-Zelle unter Hochvakuum erfordert jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand. Ihr theoretischer Ansatz betrachtet indes nur experiment- bzw. messgerätabhängige Parameter. Entsprechend können durch die TGA-Analyse geometrische Faktoren des Messaufbaus wie etwa die Form des Proben Tiegels vernachlässigt werden und eine Durchführung der Bestimmung ohne Hochvakuum – bei Bekanntheit der gerätespezifischen Parameter – wird möglich. GÜCKEL ET AL. beschreiben eine einfache, aber effektive und exakte Methode zur Bestimmung der Evaporationsrate durch TGA-Analyse, die wiederum gut mit Dampfdrücken korreliert.<sup>[148]</sup> Sie verwenden für ihre Methode eine offene Proben-Geometrie anstelle von geschlossenen Tiegeln, die unmittelbar vor der Messung mechanisch geöffnet werden müssten. Der Tiegel entspricht dabei der Effusionszelle. Der experimentelle Aufbau kann durch Verwendung der Langmuir-Gleichung der freien Verdampfung nach Gl. 8 parametrisiert werden.

$$\ln(p)_T = b2 \cdot \ln\left(\frac{1}{a} \left|\frac{dm}{dt}\right|_T + b1\right) \quad \text{Gl. 8}$$

- $a$  = Fläche der Diffusionsöffnung (Tiegelquerschnitt)
- $p_T$  = Dampfdruck bei gegebener Temperatur in bar
- $\left|\frac{dm}{dt}\right|_T$  = Massenverlustrate bei gegebener Temperatur (DTG-Kurve) in % min<sup>-1</sup>

Die Parameter  $b2$  (Steigung) und  $b1$  (y-Achsenabschnitt) können nach Linearisierung von Gl. 8 unter Verwendung einer Referenzsubstanz bestimmt werden. Als Referenzsubstanz eignen sich literaturbekannte Substanzen wie bspw. Benzoesäure. Diese Verbindung ist gut untersucht und ihre thermodynamischen Parameter wie die Dampfdrücke wurden bereits mehrfach von diversen Forschern bestimmt und publiziert. Sind die beiden gerätespezifischen Parameter  $b1$  und  $b2$  bekannt, kann der Dampfdruck unbekannter Verbindungen unter der gleichen experimentellen Durchführung bestimmt werden. Die Zuverlässigkeit der experimentellen Ergebnisse wird zunächst durch einen Vergleich mit Literaturdaten evaluiert. Über die Antoine-Gleichung (Gl. 9) wird der Dampfdruck der Referenzsubstanz berechnet, wobei die Antoine-Parameter für bspw. Benzoesäure der NIST-Datenbank online entnommen werden können.<sup>[149]</sup>

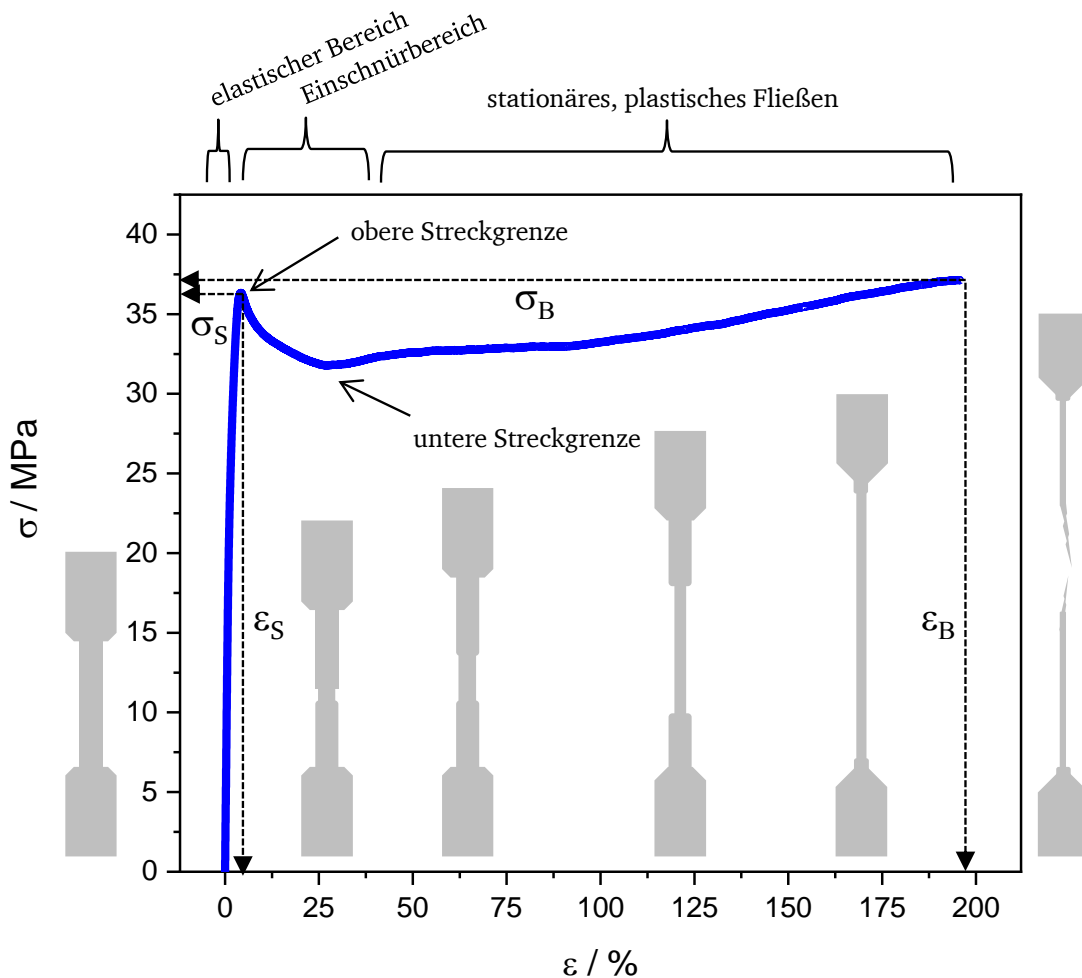
$$\ln(p) = A - \frac{B}{C + T} \quad \text{Gl. 9}$$

---

Es folgt die grafische Auftragung der aus der Literatur bekannten Dampfdrücke von Benzoesäure mit den experimentell bestimmten Dampfdrücken von Benzoesäure, um das experimentelle Setup zu verifizieren. Das genaue Vorgehen ist weiterhin dem Experimentalteil zu entnehmen (s. Abschnitt 7.4 Bestimmung der Dampfdruckkurven, S. 163).

### 2.9.5. Mechanische Eigenschaften

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen durch Zugversuche stellt ein genormtes Standardverfahren nach DIN EN ISO 527-1 dar und zählt zu den klassischen Versagenskriterien in der Werkstoffprüfung.<sup>[150]</sup> Die Prüfung erfolgt i. d. R. bei Normklima (23 °C, 50 % Luftfeuchte) gemäß DIN EN ISO 291 (*Kunststoffe – Normalklimate für Konditionierung und Prüfung*).<sup>[151]</sup> Für Polymere wie Polypropylen sind die mechanischen Eigenschaften eine Funktion der mittleren molaren Masse, die sich im Verlauf einer thermo-oxidativen Alterung verändert.<sup>[24 S. 43]</sup> Über die Kettenverkürzung während der Alterung und resultierend daraus der Abnahme der Bruchdehnung können Rückschlüsse auf das Maß der Materialschädigung gezogen werden. Das Maß der Materialschädigung zum jeweiligen Alterungszeitpunkt ist wiederum von der Effektivität der zugesetzten Stabilisatoren (AO) abhängig. Abbildung 2-5 zeigt ein typisches Spannungsdehnungsdiagramm für einen teilkristallinen Thermoplasten.



**Abbildung 2-5:** Typisches Spannungsdehnungsdiagramm für ein teilkristallines Polypropylen:  $\epsilon_B$  = Bruchdehnung,  $\sigma_B$  = Zugfestigkeit,  $\epsilon_S$  = Streckdehnung,  $\sigma_S$  = Streckspannung; in Anlehnung an EHRENSTEIN.<sup>[21 S. 247]</sup>

Im Zugversuch werden standardisierte Zugprüfkörper bei einachsiger Zugbeanspruchung mit einer geringen Geschwindigkeit bis zum Bruch gedehnt. Zu Beginn der Messung kommt es zu einem reversiblen linear-elastischen Verformungsverhalten, bei dem die Probe nach Entlastung wieder ihren Ausgangszustand annehmen kann. Daraufgehend mit Überwindung der oberen Streckgrenze entsteht eine irreversible plastische Deformation des Materials, die bei Thermoplasten oft mit einer Einschnürung und Verjüngung des Probenquerschnitts einhergeht. Es folgt ein plastisches Fließen bis zum Bruch der Probe.

---

Nach EHRENSTEIN wird das Versagen eines Kunststoffes neben der Bruchfestigkeit durch folgende Spannungswerte gekennzeichnet:<sup>[21 S. 249-250]</sup>

- Bruchfestigkeit  $\sigma_B$ , die sich aus dem Quotienten aus Bruchlast und Ursprungsquerschnitt des Probekörpers zusammensetzt.
- Streckspannung  $\sigma_s$ , bei der die Steigung der Spannungsdehnungskurve erstmals Null aufweist.
- Bruchspannung  $\varepsilon_B$  ist die auf den Ausgangsquerschnitt bezogene Kraft beim Bruch.
- Streckdehnung  $\varepsilon_s$ , bei der sich das Material bis zum Erreichen der oberen Streckgrenze nach Entlastung wieder in seine Ausgangslage zusammenzieht.

Bei spritzgegossenen Prüfkörpern, die keine orientierten Strukturen vorweisen, liefert die Bruchdehnung nach EHRENSTEIN und PONGRATZ jedoch keine brauchbare Aussage über den tatsächlichen Alterungszustand.<sup>[19 S. 151]</sup> Sie ist gleichwohl nach ihren Aussagen ein Indiz für die durch Abbau hervorgerufene Versprödung des Materials, die mit einem schnellen Abfall einhergeht. Die Zugfestigkeit hingegen stellt nach ihren Ausführungen kein geeignetes Alterungskriterium dar, da sie noch lange Zeit ihren ursprünglichen Wert beibehalten kann. Ein typisches Versagenskriterium für Polypropylen ist der Erhalt der Bruchdehnung von  $\varepsilon_B \leq 50 \%$ .<sup>[12 S. 197]</sup>

---

### 3. Zielsetzung und Konzept

---

#### 3.1. Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Ausarbeitung einer Synthese-Strategie, um komplexe, bifunktionelle AO hohen Molekulargewichts in einer synthetisch zeitgemäßen Weise zugänglich zu machen. Dabei soll sich das Syntheseverfahren an den Prinzipien von *Green Chemistry*<sup>[120]</sup> orientieren. Zunächst ist hierzu ein rationales Molekül-Design im Hinblick auf eine thermo-oxidative Langzeit-Beständigkeit von Polyolefinen zu entwickeln. Der Fokus liegt dabei auf AO, die sowohl eine aliphatische, sekundäre Thioether-Funktionalität als auch eine primäre, sterisch gehinderte Phenol-Funktionalität aufweisen. Im Rahmen des Molekül-Designs soll erstmals das molare Gleichgewicht von primären phenolischen und sekundären sulfidischen Inhibierungseinheiten im Stabilisator erreicht werden. Durch den erhöhten Sulfidgehalt wird eine Expansion der thermo-oxidativen Beständigkeit des Polymers angestrebt.

Die antioxidative Wirksamkeit ist durch definierte Testverfahren zu evaluieren. Hierzu ist ein Vergleich mit einem kommerziell verfügbaren und strukturell naheliegenden AO heranzuziehen (*state of the art*), das zukünftig aufgrund seines geringen Molekulargewichts möglichen REACH-Restriktionen unterliegen kann. Neben der Wirksamkeit sind erste Struktureigenschaftsbeziehungen der AO zu bewerten (u. a. Autosynergismus, thermo-oxidativ anfällige Strukturelemente).

Weiterhin sind die Migrations- und Volatilitätstendenz der neuen hochmolekularen Stabilisatoren sowie ihre Kompatibilisierung mit der Polymermatrix zu evaluieren. Darüber hinaus bestehen weitere generelle Anforderungen an die Synthese und neuen Stabilisatoren:

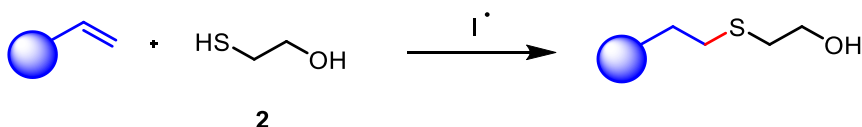
- Es wird ein Molekulargewicht von idealerweise  $\geq 1000 \text{ g mol}^{-1}$  angestrebt, um Migration und Flüchtigkeit aus der Polymermatrix zu mindern und um REACH-Konformität zu erreichen.
- Die Auswahl der Edukte soll sich an Preis, Verfügbarkeit und unproblematischer Handhabung sowie den Prinzipien von *Green Chemistry*<sup>[120]</sup> orientieren.
- Es ist eine thermische Stabilität von mindestens  $T_{5\%} = 250 \text{ °C}$  gefordert, um hohe Verarbeitungstemperaturen bei Extrusion und Spritzguss zu tolerieren.
- Idealerweise leisten die neu entwickelten AO keinen neuen Beitrag zur Geruchsbildung sowie zu Ausblühungen (*Blooming*) in der späteren Polymermatrix.

## 3.2. Konzept der vorliegenden Arbeit

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über das systematische Vorgehen und experimentelle Design der Arbeit.

### 3.2.1. Strategie der Syntheseroute

Zur Einführung der Thioether-Gruppen in das entsprechende Zielmolekül wird auf eine effektive Thiol-En-Reaktion zwischen Allyl/Vinylderivaten (Kern) mit einem Alkoholgruppe-tragenden Thiol (2-Mercaptoethanol, EtSH **2**) zurückgegriffen. Die radikalische Additionsreaktion nach Schema 3-1 verläuft in nahezu quantitativer Umsetzung und gewährleistet eine hohe Atomeffizienz ohne Nebenproduktbildung.



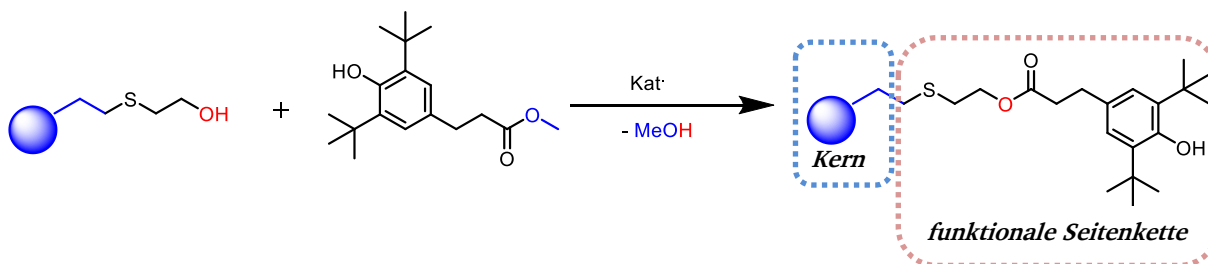
**Schema 3-1:** Thiol-En-Reaktion eines Allyl/Vinylderivats mit EtSH **2**.

Als Ausgangskern sollen multifunktionale Allyl/Vinylderivate mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen dienen, um die später angestrebte hohe Molmasse  $\geq 1000 \text{ g mol}^{-1}$  zu erreichen. Die funktionellen Gruppen werden folglich als Seitenketten sukzessive an den multifunktionalen Kern addiert.

EtSH **2** ist ein preisgünstiges Edukt und kann in der Reaktion gleichzeitig als Lösungsmittel dienen. Der Überschuss kann somit im Hinblick auf eine ressourcenschonende Reaktionsführung durch Vakuumaufreinigung zurückgewonnen und dem Prozess wirtschaftlich attraktiv zurückgeführt werden.

Die molekulare Einheit, die die sterisch gehinderte Phenolgruppe trägt, wird durch Umesterung der sulfidischen Präkursoren mit Methyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat nach Schema 3-2 integriert. Der auch unter dem Namen *Metilox* bekannte Methylester wird industriell im Großmaßstab produziert und u. a. für die Synthese einiger primärer und bifunktionaler AO-Vertreter (u. a. AO-3, AO-18, AO-25) eingesetzt. Der Vorteil liegt in der einfachen Verfügbarkeit des Intermediats sowie in einem ökonomischen Verbundvorteil durch bereits bestehende Produktionsanlagen.





**Schema 3-2:** Umesterung des Thioethers der ersten Reaktionsstufe mit Metilox zum finalen intrasynergistischen AO.

Neben dem Gedanken, die Migrationsneigung und Volatilität durch höhere Molekulargewichte der neuen AO zu verringern, ist ein weiteres Bestreben hinter der neuartigen Syntheseidee der AO die zusätzliche Einführung von Alkan-Gruppen. Die langen funktionellen Seitenarme des Moleküllkerns sollen eine bessere Verträglichkeit/Kompatibilisierung der AO mit der PP-Matrix gewährleisten. Darüber hinaus weisen aliphatische Thio-Gruppen in Polymeren eine geringere Verfärbungstendenz auf als aromatische Thio-Gruppen. Für eine Langzeit-Stabilität von organischen Materialien bedeutet dies einen attraktiven Zugewinn und ist aufgrund der geringeren Materialvergilbung durchaus erwünscht.

### 3.2.2. Polymersysteme und kommerzieller Standard

Der Performance-Vergleich wird mit einem kommerziell erhältlichen und strukturell am nahestehendsten Thiodiethylen-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] (AO-25) durchgeführt. Die Einarbeitung erfolgt angelehnt an industriell geläufige Massenanteile zwischen  $w_{AO} = 0,1 \%$  bis  $w_{AO} = 0,5 \%$  in grundstabilisiertes iPP-Homopolymer. Um den Einfluss der Thioether- und sterisch gehinderten Phenol-Einheiten der neuen Synthese-AO in ihrer Effektivität zu evaluieren, wird darüber hinaus je ein Compound mit den synthetisierten AO im molaren Schwefel- sowie molaren sterisch gehinderten Phenol-Verhältnis (S-molar bzw. Ph-molar), bezogen auf  $w_{AO} = 0,3 \%$  AO-25 compoundiert.

Polypropylen wird zur Kostensenkung aber auch zur Ressourcenschonung und Eigenschaftsverbesserung (u. a. verbesserte Steifigkeit, Zugfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit) häufig mit dem mineralischen Zusatzstoff Talkum gefüllt. Talkum ist jedoch dafür bekannt, den thermooxidativen Abbau von PP aufgrund der enthaltenen Metallionen zu beschleunigen.<sup>[152]</sup> Weiterhin zeigt er eine adsorbierende und somit deaktivierende Wirkung gegenüber phenolischen AO.<sup>[153, 154]</sup> Infolgedessen werden die neuen AO weiterhin in einem Talkum-gefüllten PP-System getestet.

---

### 3.2.3. Ofenalterung und methodisches Vorgehen

Die Kriterien zur Beurteilung der Effektivität der neuen AO basieren auf zweckmäßigen Prüfmethoden der zu stabilisierenden Polymermatrix nach Einarbeitung und/oder Alterung.<sup>[11 S. 141]</sup> Die beschleunigte Simulation der thermo-oxidativen Alterung lässt sich leicht durch Laborexperimente erreichen. Hierzu wird insbesondere die Ofenalterung bei erhöhter Temperatur verwendet.<sup>[12 S. 195-196, 155, 156]</sup> GLJSMAN thematisiert in seiner Dissertation Ofenalterungsverfahren in Umluftöfen bei erhöhter Temperatur zwischen 80 °C und 150 °C als beschleunigte Testverfahren zur Beurteilung der Langzeit-Stabilität von Polyolefinen.<sup>[157]</sup> Die Ofentemperatur wird dabei so gewählt, dass der zu bestimmende Eigenschaftsgrenzwert wie bspw. die Bruchdehnung in nicht weniger als 100 h erreicht wird (DIN EN ISO 2578).<sup>[19 S. 195-196, 158]</sup>

PONGRATZ gibt für Polyolefine eine Übersicht relevanter Testkriterien für die Evaluierung des thermo-oxidativen Degradationsverhaltens an.<sup>[36 S. 57]</sup> Nach periodischer Probenentnahme während der Ofenalterung wird aufgrund von Abbauprodukten die Zunahme der Gelbfärbung (Yellowness-Index, YI) bestimmt. Der Kettenabbau der Polymermatrix infolge der Alterung ist durch Bestimmung der Schmelzevolumenfließrate erfassbar und lässt ebenfalls eine Aussage über den möglichen Materialabbau zu. Ein bedeutsamer mechanischer Materialkennwert für die Güte von Materialien und Bauteilen ist für PP die Bruchdehnung. Die Veränderung des mechanischen Kennwerts nach Alterung wird durch Zugprüfung als genormtes Standardverfahren der Werkstoffprüfung ermittelt.

Neben rheologisch-mechanischen Materialkennwerten bezeichnet die OIT die Standardmethode zur Beurteilung des Polymerstabilisierungsvermögens durch neue AO. Über die OIT sind weiterhin kinetische Parameter wie die Abbauraten der Stabilisatoren oder die Aktivierungsenergien der Polymerdegradation zugänglich.

Die Bestimmung der Evaporationsneigung der AO erfolgt durch Dampfdruckbestimmung mittels TGA.

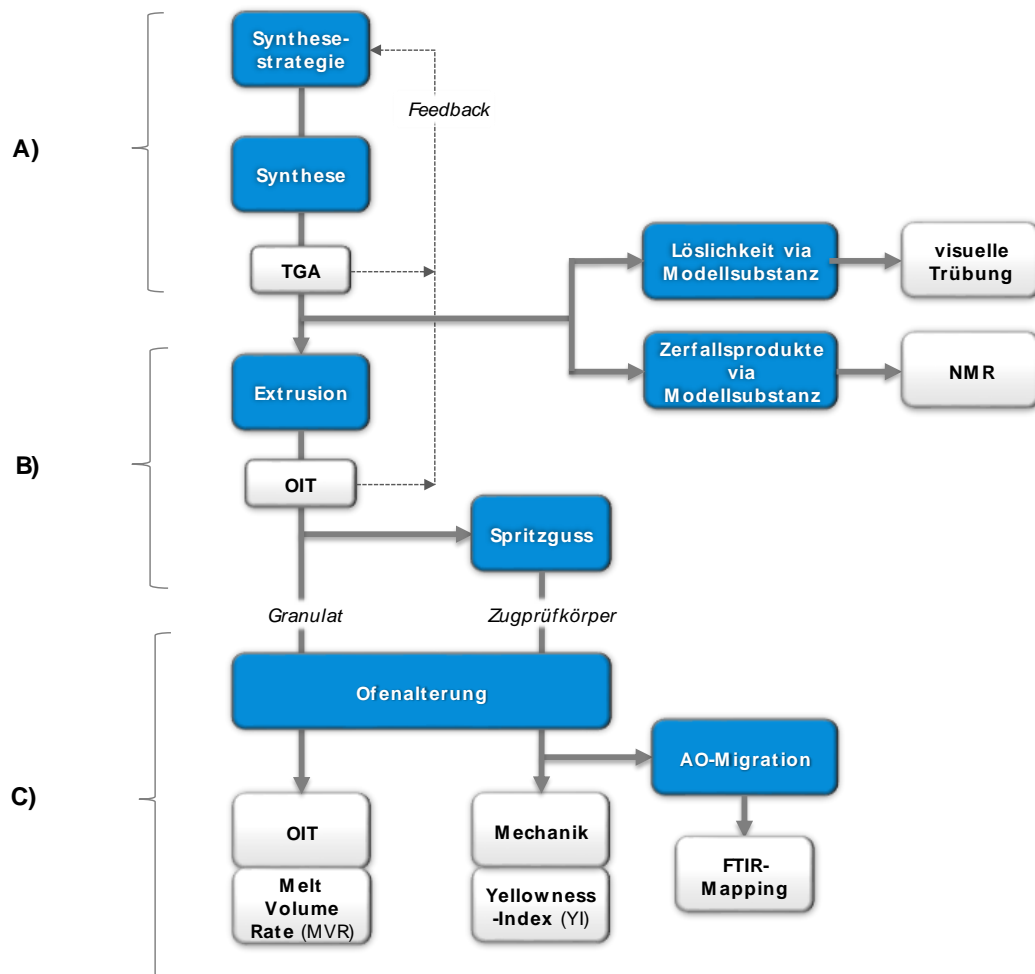
Die Migrationsneigung wird durch ein FTIR-Mapping an Dünnschnitten betrachtet.

Die Kompatibilisierungseigenschaft der AO wird durch ihr Trübungsverhalten in Modellsubstanz betrachtet. Hierbei stellt insbesondere Squalan ein literaturbekanntes und Polypropylen-nachahmendes Solvens dar.<sup>[159-161]</sup>

---

Der Einfluss der Effektivität sowie mechanistischer Eigenschaften aufgrund struktureller Gegebenheiten der AO wird durch Betrachtung degradationsrelevanter Gruppen bewertet. Der strukturelle Zerfall während der Alterung und somit die thermo-oxidativen Abbauprodukte der AO selbst werden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse nach Alterung betrachtet. Hierzu wird aus Gründen der vereinfachten Extraktion sowie um ausreichend Abbauprodukte zur Analyse zu generieren, eine Alterung in Squalan als Modellschubstanz zu PP herangezogen. Dabei lassen sich auch mechanistische Reaktionspfade der AO aufzeigen.

Schema 3-3 leistet eine zusammenfassende Übersicht über das methodische Vorgehen und experimentelle Design der Arbeit. Der konzeptuelle Aufbau der Arbeit basiert dabei übergeordnet auf drei Grundpfeilern: der Syntheseanforderung und -durchführung, der Einarbeitung der erhaltenen Stabilisatoren in die Polymer-/Modell-Matrix unter Betrachtung erster Struktureigenschaftsbeziehungen sowie dem beschleunigten Alterungsverfahren mit nachfolgender Analytik.



**Schema 3-3:** Übersichtsschema zum systematischen Vorgehen der Arbeit.

#### A) Anforderungen und Synthese

- Entwicklung Synthese-Strategie
- Prim./sek. Kombinations-AO,  $M \geq 1000 \text{ g mol}^{-1}$
- Thermische Stabilität  $T_{5\%} > 250 \text{ °C}$

#### B) Einarbeitung/Struktureigenschaftsprinzipien

- PP ohne Füllstoff/PP mit Füllstoff (Talkum)
- Strang-Extrusion, Granulierung
- Erste Effektivitätsbestimmung durch OIT
- Spritzguss von Zugprüfkörpern aus Granulaten
- Struktureigenschaftsprinzipien über Modellsubstanz Squalan

#### C) Alterung und Analytik

- (Umluft-)Ofenalterung,  $T = 150 \text{ °C}$
- Granulat und Zugprüfkörper
- Periodische Probenentnahme
- Evaluierung der Matrix-Stabilisierung
- Korrelation der Analytik
- Analyse des Migrationsverhaltens durch FTIR-Mapping

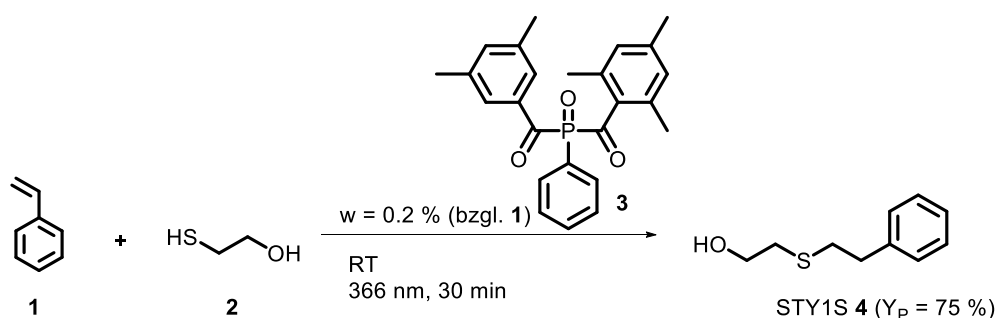
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Synthesen

In diesem Abschnitt werden die Synthesen der Thioether- und sterisch gehinderten Phenolgruppe-enhaltenen Kombinations-AO vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Bei allen Synthesen stand eine potenzielle industrielle Anwendung der Produkte durch Beschreiten eines industriell umsetzbaren Syntheseweges unter Einsatz kostengünstiger Edukte im Vordergrund. Zusätzlich wurde der Ansatz von *Green Chemistry* verfolgt (s. Unterkapitel 2.8 Atomökonomie und E-Faktor). Die Synthesen waren im Labormaßstab bis 50 g reproduzierbar.

#### 4.1.1. Hydrothiolierung der mehrfach ungesättigten Vinyl-/Allyl-Verbindungen

Zunächst wurde das Thiol-En-Verfahren an einer einfachen, ungesättigten Verbindung, dem Styrol **1**, in Anlehnung an LIMNIOS und KOKOTOS unter Photokatalyse bei  $\lambda = 366$  nm getestet (Schema 4-1).<sup>[162]</sup> Der verwendete Photo-Initiator war ein Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3** (Irgacure® 819), der mit  $w_{\text{Kat.}} = 0,2$  % (bzgl. des Styrols) bei leichtem Überschuss des Thiols **2** und unter UV-Belichtung von  $\lambda = 366$  nm eingesetzt wurde. Die Wellenlänge entspricht dabei dem Adsorptionsmaximum des Photo-Initiators.

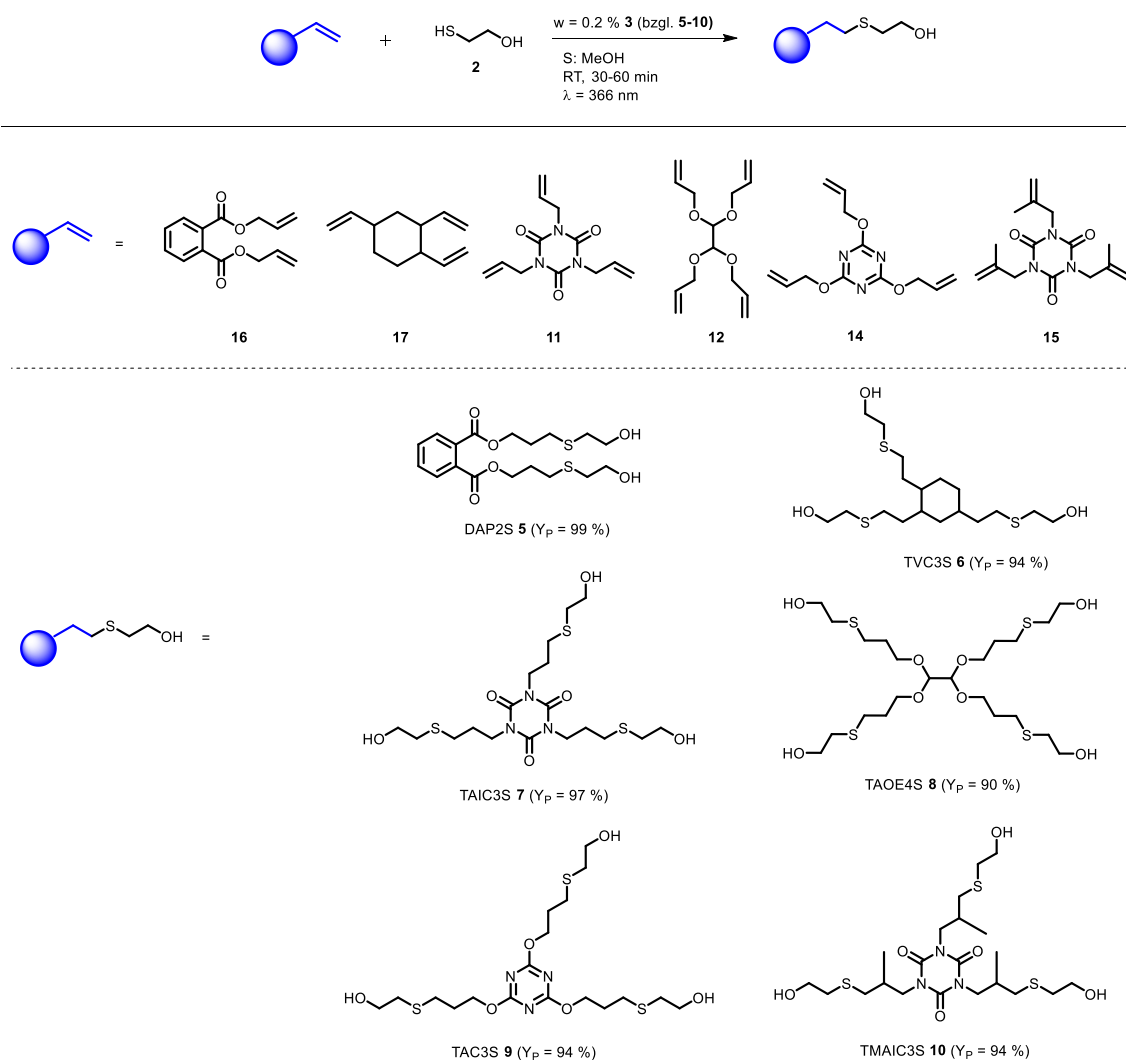


**Schema 4-1:** Reaktion von Styrol mit  $\beta$ -Mercaptoethanol (EtSH **2**) unter Photokatalyse mit Irgacure® 819 **3**.

GLUESENKAMP ET AL. beschrieben 1952 in Patent US2617778 den Präkursor **4** als möglichen Weichmacher für Polyvinylchloride.<sup>[163]</sup> DAZZI synthetisierte und beschrieb die Verbindung 1953 in US2642373 als Fungizid.<sup>[164]</sup> In Verbindung mit Antioxidantien ist die Struktur bisher nicht bekannt.

In Analogie zu Schema 4-1 konnten die Zwischenprodukte **5-10** erfolgreich synthetisiert und isoliert werden (Schema 4-2). Die Auswahl der ungesättigten Verbindungen erfolgte aufgrund

ihrer leichten kommerziellen Beschaffung, ihres Preises sowie der möglichen unterschiedlichen Anzahl funktioneller Seitenketten. Darüber hinaus wurden zwei weitere trimere Derivate TAC3S **9** und TMAIC3S **10** von Präkursor **7** synthetisiert, um im weiteren Verlauf der Arbeit den strukturellen Einfluss der allylischen Grundstruktur auf die Effektivität der trimeren AO beurteilen zu können.



**Schema 4-2:** Syntheschema der photoinduzierten Thiol-En-Reaktion mit verwendeten Allyl/Vinyl-Verbindungen.

Die Edukte **1**, **11**, **12** und **14-17** finden vornehmlich als Vernetzer bei der Herstellung von Polyolefinen Anwendung. Eine Anwendung der resultierenden AO-Präkursoren **5-8** im Kontext von Stabilisatoren ist bisher nicht bekannt. ALTINTAŞ ET AL. beschreiben die Synthese von TAIC3S **7** in MeOH mit  $Y_P = 98\%$  bei RT. Die Verbindung wurde bei ihnen als trifunktionaler Kettenverlängerer für thermoplastische Polyurethane eingesetzt.<sup>[165]</sup> In den eigenen Hydrothiolierungsversuchen konnten ebenfalls Ausbeuten von bis zu  $Y_P = 97\%$  an **7** erzielt werden.

---

WARE ET AL. identifizieren Verbindung **7** als mögliches Abbauprodukt im Rahmen von Silylether-Thiol-En-Netzwerken, die für den Einsatz als bioabbaubare Hirnelektroden konzipiert wurden.<sup>[166]</sup> Die Struktur ist im Rahmen von Antioxidantien ebenfalls nicht bekannt.

Der Präkursor DAP2S **5** wurde in vorausgegangenen Arbeiten 1977 von HERWEH und YORK in US4035337 als Inhibierungskomponente für aromatische Amine beschrieben, die eine lichtinduzierte Vergilbung im Polymer verursachen können.<sup>[167]</sup> Die Umsetzung erfolgte bei ihnen mit 0,1 mol% AIBN (bzgl. des Diallyls **16**) als thermischer Radikalstarter in trockenem Benzol mit anschließender Vakuumaufreinigung. In Verbindung mit Antioxidantien ist die Verbindung ebenfalls nicht bekannt. Auch in den eigenen Synthesen erwies sich die Vakuumaufreinigung als effektiv und praktikabel.

Das Zwischenprodukt TAC3S **9** wurde von MAZZIER ET AL. unter DMPA-katalysierter Photoreaktion ( $\lambda = 365$  nm) in MeOH synthetisiert.<sup>[168]</sup> Die Verwendung verorten sie im Bereich von biokompatiblen Polypeptiden. Die Ausbeute geben sie mit  $Y_p = 84$  % an. Die eigenen Versuche aus dieser Arbeit erzielten hingegen Ausbeuten von bis zu 95 % an **9**.

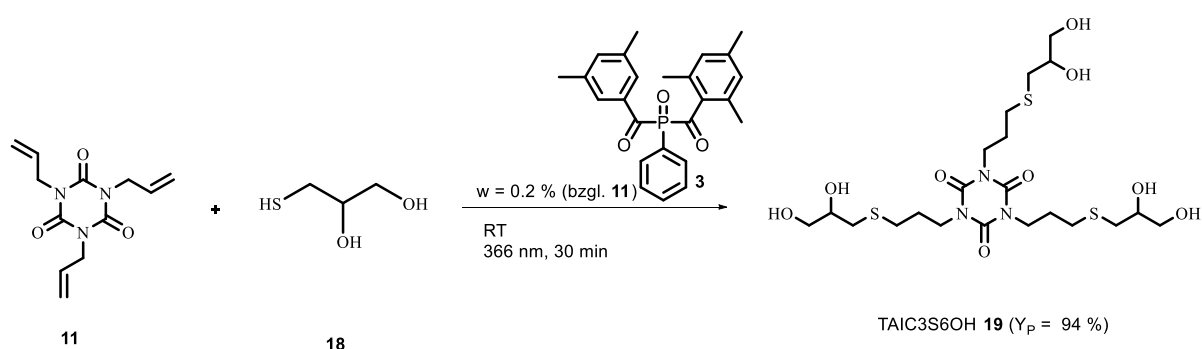
In der Reaktion kann das Alkoholgruppe-tragende Mercaptan EtSH **2** im Überschuss gleichzeitig als Lösungsmittel dienen. Polare Lösemittel beschleunigen die Übertragung des Wasserstoff-Atoms auf das Alkyl-Radikal signifikant.<sup>[169]</sup> Als beste Methode erwies sich für die Thiol-En-Reaktion demnach die Umsetzung in polaren Lösungsmitteln wie MeOH bei RT.

Die Verwendung eines Lösungsmittels ist obligatorisch, da die Viskosität des Reaktionsgemisches während der Additionsreaktion rasch ansteigt und ein Rühren unter lösungsmittelfreien Bedingungen somit erschwert wird. Während der Reaktion unter Belichtung konnte neben der schnell eintretenden Gelbildung der Reaktionsmischung eine starke Erwärmung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Die exotherme Reaktion setzte bereits wenige Minuten nach Zugabe des Photo-Initiators ein. Die Vollständigkeit der Additionsreaktion konnte durch Abnahme der C=C-Doppelbindungen über <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (CDCl<sub>3</sub>) bestätigt werden. Abbildung 4-1 zeigt beispielhaft das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TAIC **11** sowie dem thiolierten Zwischenprodukt TAIC3S **7**. Das Spektrum wurde nach 1 h Belichtung unter Photokatalyse mit Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid **3** und anschließender Vakuumaufreinigung aufgenommen.



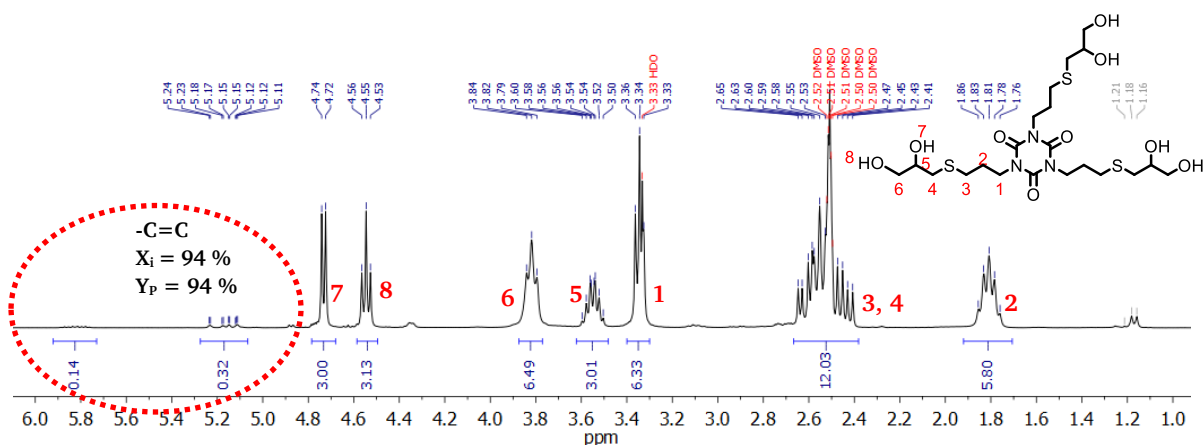


Um eine noch höhere Funktionalität bzw. einen höheren Gehalt mit Radikal-inhibierenden Gruppen im Molekül zu erhalten, wurde das Edukt EtSH **2** durch 3-Mercaptopropan-1,2-diol **18** (Thioglycerin) substituiert. Der Anteil der später durch Umesterung eingeführten sterisch gehinderten Phenol-Einheiten im Molekül wird somit verdoppelt und das Molekulargewicht des AO nochmals signifikant erhöht. Die Synthese erfolgte analog Schema 4-2 beispielhaft für die trimere Ausgangsverbindung TAIC **11** (Schema 4-3). TAIC3S6OH **19** wurde von MONTAÑEZ ET AL. unter Photokatalyse mit DMPA im Rahmen der Synthese von neuartigen Dendrimeren synthetisiert ( $Y_P = 93\%$ ).<sup>[170]</sup> In Verbindung mit Antioxidantien ist auch diese Struktur nicht bekannt.



**Schema 4-3:** Reaktion von TAIC **11** mit Thioglycerin **18** unter Photokatalyse mit Irgacure® 819 **3** zu TAIC3S6OH **19**.

Abbildung 4-2 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in DMSO-d<sub>6</sub> nach der Hydrothiolierung von TAIC **11** mit Thioglycerin **18**. Alle Signale lassen sich dem Hydrothiolierungsprodukt TAIC3S6OH **19** zuordnen. Der Umsatz liegt hingegen mit  $X_i = 94\%$  im Vergleich zum quantitativen Reaktionsprodukt **7** mit EtSH **2** leicht niedriger und resultiert aus der geringeren SH-Homolyse von Thioglycerin **18** gegenüber EtSH **2**. Weiterhin ist die Elektrophilie des Thioglycerin-**18**-basier-ten Thiyl-Radikals geringer im Vergleich zum EtSH-**2**-Thiyl-Radikal (s. Abbildung 2-3, S. 30).<sup>[105]</sup> Insbesondere die Umsetzung mit Thioglycerin **18** erforderte aufgrund des starken Viskositätsanstiegs die Verwendung eines Lösemittels (MeOH). Das Zwischenprodukt TAIC3S6OH **19** liegt als hoch-viskose und transparente Flüssigkeit vor.



**Abbildung 4-2:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ ) des Hydrothiolierungsprodukts TAIC3S6OH **19** aus TAIC **11** und Thioglycerin **18** nach 30 min Belichtung ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ); der Umsatz der C=C-Doppelbindungen beträgt 94 %.

Nach Initiator-Zugabe zu den jeweiligen Präkursor-Edukten erfolgte zunächst eine leichte Vergilbung der Reaktionsmischung, zumal der Photo-Initiator **3** selbst bereits als gelber Feststoff vorliegt. Diese gelbe Verfärbung verschwand jedoch mit dem Zerfall des Photo-Initiators innerhalb weniger Minuten und es wurden transparente, hochviskose Flüssigkeiten der Zwischenstufen erhalten. Eine Konzentration an **3** zwischen  $w_{\text{Kat.}} = 0,1\text{--}0,2 \text{ \%}$  führte während der UV-Belichtung innerhalb von 60 Minuten wieder zu einer vollständigen Entfärbung der Zwischenprodukte **6** und **7**, weshalb von einer vollständigen Zersetzung des Photo-Initiators ausgegangen wird. Entsprechend ist der Einfluss der Initiator-Konzentration zu berücksichtigen, zumal eine zu hohe Konzentration des Initiators bei der nachfolgenden Umesterungsreaktion mit dem sterisch gehinderten Phenol-Intermediat entsprechend der phenolischen Radikal-Inhibierung zu einer starken Vergilbung des AO führt.

Verbindungen **5** und **8** hingegen lagen auch nach der Hydrothiolierung und Aufreinigung (unabhängig von der Initiator-Konzentration) als blass-gelbe bis gelbe, hoch-viskose Flüssigkeiten vor, zumal bereits die allylischen Edukte **16** und **12** eine gelbe Eigenfärbung<sup>1</sup> aufweisen. Da die Eigenfärbung von **16** und **12** mit Abreagieren der Doppelbindungen jedoch nicht mehr vorhanden sein sollte, wurden mittels Dünnschichtchromatographie geringe Verunreinigungen als Verursacher identifiziert. Diese ließen sich bis zum späteren Endprodukt nicht mehr entfernen und liegen vermutlich bereits im ppm-Bereich<sup>2</sup> in den Edukten vor.

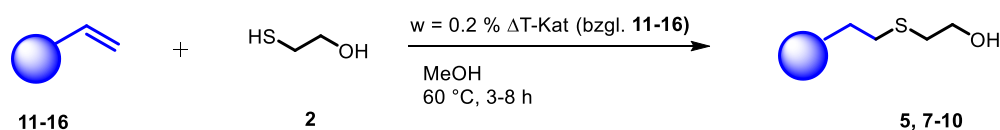
Die Aufreinigung der Präkursoren erfolgt zunächst mit den im Kleinstmaßstab üblichen Reinigungsschritten, indem das Methanol unter Vakuum entfernt wird.

<sup>1</sup> 98 % Reinheit der Edukte laut Herstellerangaben

<sup>2</sup> Keine Auffälligkeiten in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Edukte

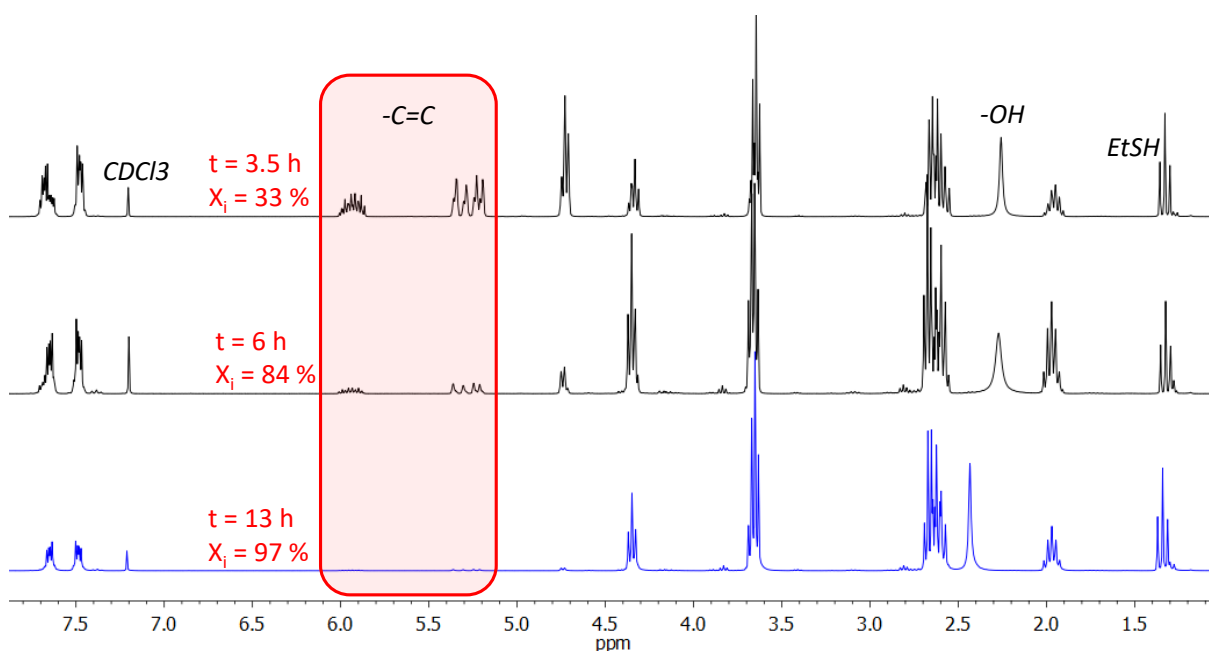
Das verbliebene hoch-viskose Rohprodukt wird anschließend in einem Lösemittel wie Dichlormethan (DCM) aufgenommen und mit dest. Wasser gewaschen. Hierdurch können die sehr gut wasserlöslichen Thiol-Reste ausgewaschen werden. Es folgt die Isolierung der organischen Phase mit anschließender Trocknung unter Zugabe von trockenem Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Das verbliebene Lösemittel wird nach Filtration vom Trockenmittel unter Vakuum entfernt. Prinzipiell ist für die Additionsreaktion auch eine vereinfachte Aufreinigung mittels Hochvakuum möglich, um das Lösemittel sowie überschüssiges Thiol zu entfernen.

Im Hinblick auf eine zukünftige industrielle Implementierung im diskontinuierlichen Rührkessel (Batch-Reaktor) konnte das Syntheseverfahren der neuen AO-Vorläufer von der photolytischen zur thermisch initiierten Radikalreaktion überführt werden (Schema 4-4).



**Schema 4-4:** Reaktionsschema zur Synthese der Thioether-Präkursoren mittels thermisch initiiertem Radikalstarter.

Von den neuen Strukturen wurden die Verbindungen **5** und **7-10** zur Syntheseoptimierung sowie zur späteren tiefergehenden Betrachtung als mögliche Stabilisatoren ausgewählt. Die Auswahl beruhte dabei auf der unterschiedlichen Funktionalität von zwei, drei sowie vier Allylgruppen sowie der kommerziellen Verfügbarkeit und dem Preis der entsprechenden Edukte **16**, **11** und **12**. Ein weiteres Auswahlkriterium war das mögliche spätere AO-Molekulargewicht nach der Umesterung mit dem phenolischen Intermediat, um die  $\sim 1000 \text{ g mol}^{-1}$  zu erreichen. Der Vorteil der thermisch initiierten Thiol-En-Reaktion liegt bei kommerzieller Betrachtung in der vereinfachten Synthese-Durchführung im Batch-Rührkessel, da weder Photoreaktoren noch entsprechendes UV-Equipment benötigt wird. Neben AIBN als Azo-Initiator, wurden u. a. Peroxide wie Dicumylperoxid (DCP), Benzoylperoxid (BPO) oder 2,5-Dimethyl-2,5-di-(*tert*-butylperoxy)-Hexan (Peroxan HX) zur Initiierung der Reaktion verwendet. Die Umsetzung der Edukte korrelierte dabei mit den Halbwertszeiten der thermischen Initiatoren in der Reihenfolge: AIBN > BPO > DCP > Peroxan HX. Abbildung 4-3 veranschaulicht beispielhaft für DAP2S **5** den Reaktionsverlauf während der thermischen BPO-Katalyse bei 85 °C. Während der Reaktion wurde nochmals EtSH **2** zugegeben.



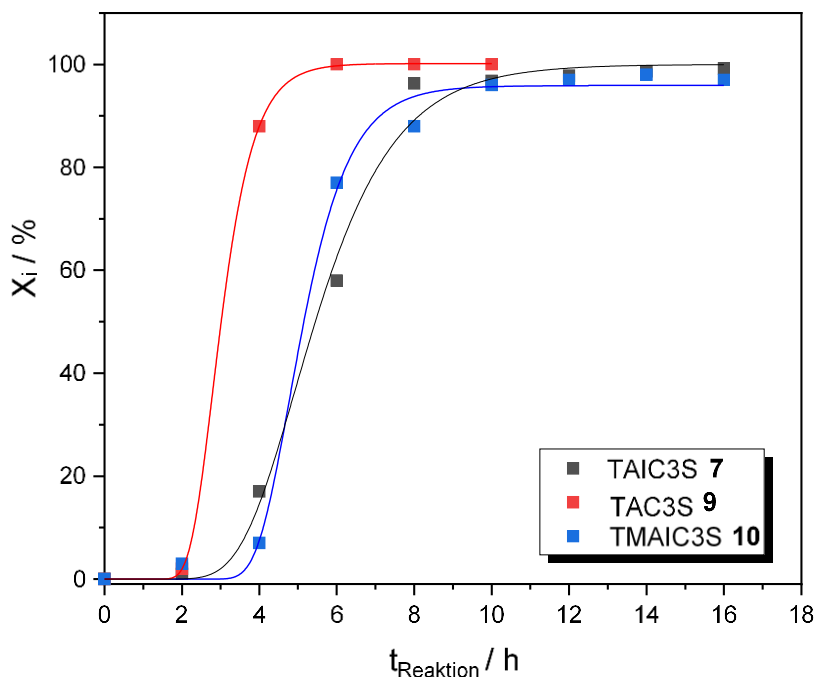
**Abbildung 4-3:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von DAP2S 5 während der BPO-katalysierten Reaktion bei 85 °C mit Abnahme der C=C-Doppelbindungen.

In Abbildung 4-3 ist die Abnahme der endständigen Allylgruppen durch die thermische Thiol-En-Initiierung mit BPO im <sup>1</sup>H-NMR deutlich sichtbar. Nach 13 h wird ein nahezu quantitativer Umsatz von X<sub>i</sub> = 97 % erreicht. Der Umsatz der Doppelbindungen wurde unter der Maßgabe, dass vor Reaktionsbeginn ein Integralwert der endständigen und vollständig vorhandenen Protonen von I<sub>DB,0</sub> = 4 vorliegt, über Gl. 10 berechnet. Zusätzlich verschieben sich Ester-Methylenprotonen von DAP 16 im Laufe der Reaktion zu DAP2S 5 von 4,7 ppm in den Tieffeldbereich zu 3,6 ppm.

$$U = \frac{I_{DB,0} - I_{DB,t}}{I_{DB,0}} \quad \text{Gl. 10}$$

Abbildung 4-4 zeigt in der Übersicht den Verlauf des Doppelbindungsumsatzes (U<sub>DB</sub>) im Zuge der Hydrothiolierung für die trimeren Hydrothiolierungsprodukte 7, 9 und 10. Während der Reaktion erwies es sich als vorteilhaft, dem Reaktionsgemisch sukzessive EtSH 2 zuzuführen, um den Umsatz konstant hochzuhalten. Die Umsatzberechnung erfolgte ebenfalls über Gl. 10.

Es wird nach  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse der Edukte **11**, **14** und **15** festgelegt, dass zu Beginn der Reaktion jeweils alle C=C-Doppelbindungen vorhanden sind und sich jeweils ein Integralwert der endständigen Protonen von  $I_{\text{DB},0} = 6$  ergibt.



**Abbildung 4-4:** Umsatzverlauf der Thiol-En-Reaktion für die trimeren Präkursoren, 0,2 mol% AIBN, MeOH, 60 °C.

Während sich die Edukte TAC **14** und TAIC **11** quantitativ hydrothiolieren lassen, ist dies bei TMAIC **15** bis zu einem Umsatz von max.  $X_i = 98\%$  möglich. Weiterhin erfolgt die Hydrothiolierung von TMAIC **15** mit geringeren Reaktionsraten leicht verzögert. HOYLE und LEE ET AL. berichten von einer Abnahme der Reaktivität hoch-substituierter Alkene gegenüber einfach substituierten Alkenen<sup>[99]</sup> und legen dazu eine Abnahme der Reaktivität des En mit abnehmender Elektronendichte der C=C-Doppelbindung (s. Abschnitt 2.7.1) zugrunde. Der Einfluss unterschiedlicher En-Typen auf ihre Reaktionsraten mit Thiolen wird auch von LOWE und BOWMAN dargestellt.<sup>[93 S. 10-11]</sup> Auch sie deklarieren terminale, elektronenreiche En-Typen als besonders reaktiv gegenüber elektronenarmen Typen.

MATSUMOTO ET AL. beobachteten im Rahmen einer Homo-Polymerisationsreaktion von TMAIC **15** mit AIBN eine nahezu nicht vorhandene Umsetzung.<sup>[171]</sup> In Korrelation mit den Literaturangaben kann auch in diesem Fall durch die verringerte Elektronendichte der C=C-Doppelbindung von einer geringeren Reaktivität von TMAIC **15** gegenüber TAIC **11** und TAC **14** ausgegangen werden.

---

Die thermische Initiierung verläuft dennoch für alle verwendeten Edukte gleichermaßen erfolgreich wie die Photoreaktion und liefert ebenso hohe Umsätze ( $X_i > 90 \%$ ). Dennoch steigt die Reaktionsdauer gegenüber der Photoreaktion für alle Zwischenprodukte signifikant an. So benötigt die thermische Additionsreaktion mit  $> 5$  h deutlich länger als die Photoreaktion (0,5–2 h). Im Laufe der Arbeit wurde der Einfluss möglicher Lagerstabilisatoren der ungesättigten Edukte auf den Umsatzverlauf betrachtet. Doch auch ein Entstabilisieren der Edukte zum Entfernen von Lagerstabilisatoren wie MeHQ<sup>3</sup> (u. a. 100 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) MeHQ in TAC 14) über basischem Aluminiumoxid (Alox 90) sowie ein Entgasen mit  $\text{N}_2$  führten zu keiner Verringerung der Reaktionsdauer. Auch ein Überschuss an thermischem Initiator zum Kompensieren des Lagerstabilisators konnte keine signifikante Reaktionsbeschleunigung erzielen. Diese Eigenschaft der unterschiedlich schnellen Reaktionsraten zwischen Photo- und Thermoinitiierung wurde bereits von UYGUN ET AL. beschrieben.<sup>[107]</sup> Der Grund der höheren Effektivität der (Photo-)Spaltungsinitiatoren liegt nach ihren Beobachtungen in der höheren Radikalausbeute. So stehen nach der homolytischen Spaltungsreaktion von Norrish-Typ-I-Photo-Initiatoren wie Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid **3** zwei freie Radikalintermediate (Acyl-/Phosphinoyl-Radikal) zur Verfügung, die im Rahmen der Thiol-En-Reaktion reagieren können (siehe Schema 2-17, S. 31). Die höhere Quantenausbeute reaktiver Radikale von Spaltungsphotoinitiatoren wird auch von BORDONI ET AL. beschrieben.<sup>[172]</sup> Azo-Initiatoren wie AIBN hingegen generieren nach UYGUN ET AL. zwei Cyanoisopropyl-Radikale, die zur Wasserstoff-Abstraktion am Thiol unter Ausbildung eines Sulfenyl-Radikals reagieren.<sup>[107]</sup> Zusätzlich sind Azo-Initiatoren sensitiv gegenüber Sauerstoff und führen i. d. R. leicht zur Bildung von Nebenprodukten durch Kopplung der Thiole und Polymerisation der allylischen Edukte.<sup>[173]</sup> Eine Polymerisation der Edukte sowie Nebenproduktbildung konnte in den durchgeführten Synthesen aufgrund des Thiol-Überschusses jedoch nicht beobachtet werden.

Tabelle 4-1 fasst die Ausbeuten der Zwischenprodukte tabellarisch nach der Rohprodukt-Aufreinigung zusammen. Generell konnte kein Nachteil in der Höhe der Umsätze zwischen der Photolyse und der Thermolyse beobachtet werden. Die beiden Initiierungsmethoden unterscheiden sich, wie bereits geschildert, lediglich in ihren divergenten Reaktionszeiten.

---

<sup>3</sup> Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) wirkt als aerober Inhibitor nur in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff Radikal-inhibierend auf die Initiator-Radikale. Ein Entgasen der prinzipiell Sauerstoff-unempfindlichen Thiol-En-Reaktion ist somit zweckmäßig. Hierdurch lassen sich ausreichend Initiator-Radikale für die Thiol-En-Reaktion bereitstellen, ohne dass es bei der nachfolgenden Umesterung mit der primären phenolischen AO-Vorstufe zu einer unerwünschten Abreaktion der Phenolfunktion durch überschüssige Initiator-Radikale kommt.

**Tabelle 4-1:** Umsätze und Ausbeuten der AO-Zwischenprodukte nach Aufreinigung.

Thioether	X <sub>i</sub> %	Y <sub>p</sub> %	Aufreinigung
STY1S 4	quant.	75	wässrig
DAP2S 5	97	99	Vakuum
TVC3S 6	99	94	wässrig
TAIC3S 7	quant.	97	Vakuum
TAC3S 9	quant.	94	Vakuum
TMAIC3S 10	98	94	Vakuum
TAOE4S 8	97	90	Vakuum
TAIC3S6OH 19	94	94	Vakuum

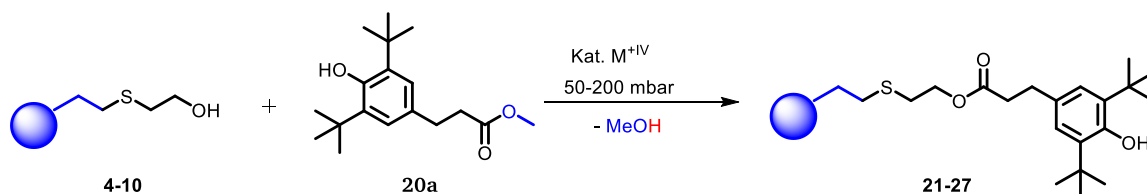
Die im Vergleich auffällig niedrige Ausbeute von STY1S 4 resultierte hauptsächlich aus dem Aufreinigungsschritt. So konnte unter der Aufreinigung mit Hochvakuum der Thioether 4 mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in der Kühlfalle nachgewiesen werden, was sich auf das niedrige Molekulargewicht des Präkursors 4 (182 g mol<sup>-1</sup>) zurückführen lässt. Eine Optimierung wurde aufgrund des bereits genannten Auswahlverfahrens mit Betrachtung der höhermolekularen AO nicht weiterverfolgt.

## Fazit

Die erhaltenen sulfidischen Zwischenprodukte stellen eine attraktive Ausgangsbasis für die nachfolgende Synthese der bifunktionellen AO dar. Das angewandte Verfahren der Thiol-En-Reaktion setzt günstige Ausgangsverbindungen ein und lässt sich durch die Wahl der ungesättigten Ausgangsverbindungen breit variieren. Der einfache Zugang der sulfidischen Präkursoren unter nahezu quantitativer Umsetzung, bei gleichzeitig sehr guten Ausbeuten bis zu Y<sub>p</sub> = 99 % prädestiniert sie als Ausgangsverbindung für hochmolekulare AO. Es hat sich herausgestellt, dass ein Initiator-Gehalt von max. w<sub>Kat.</sub> = 0,2 % (bzgl. der ungesättigten Verbindungen) eine vollständige Zersetzung der Radikalstarter gewährleistet, ohne eine spätere Produktverfärbung während der Umesterung mit dem phenolischen Intermediat zu verursachen. Dies bedingt wiederum längere Reaktionszeiten der Thermolyse im Vergleich zur photoinduzierten Reaktion. Die generell hohe Ausbeute der alkoholischen Thioether beruht zunächst auf der atomökonomisch vorteilhaften Additionsreaktion an sich. Es bestätigt sich jedoch darüber hinaus, dass die wässrige Aufreinigung aufgrund der polaren Thioether höhere Ausbeuteverluste zur Folge hat. Für die Vakuumaufreinigung der Zwischenprodukte 5-10 und 19 erwies sich eine Temperatur von 60 °C bei einem maximalen Unterdruck von 10<sup>-2</sup> mbar als ideal. Da lediglich überschüssiges Thiol 2 aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden muss, ist im Hinblick auf eine ökonomische Syntheseführung die Aufreinigung mit Vakuum klar der wässrigen Aufreinigung vorzuziehen.

#### 4.1.2. Umsetzung der Thioether zu den bifunktionellen AO

Im zweiten Reaktionsschritt erfolgte die Umesterung der freien Hydroxylgruppen der Thioether-Präkursoren mit dem sterisch gehinderten Phenolgruppe-tragenden Methyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat **20a** (*Metilox*) nach Schema 4-5.

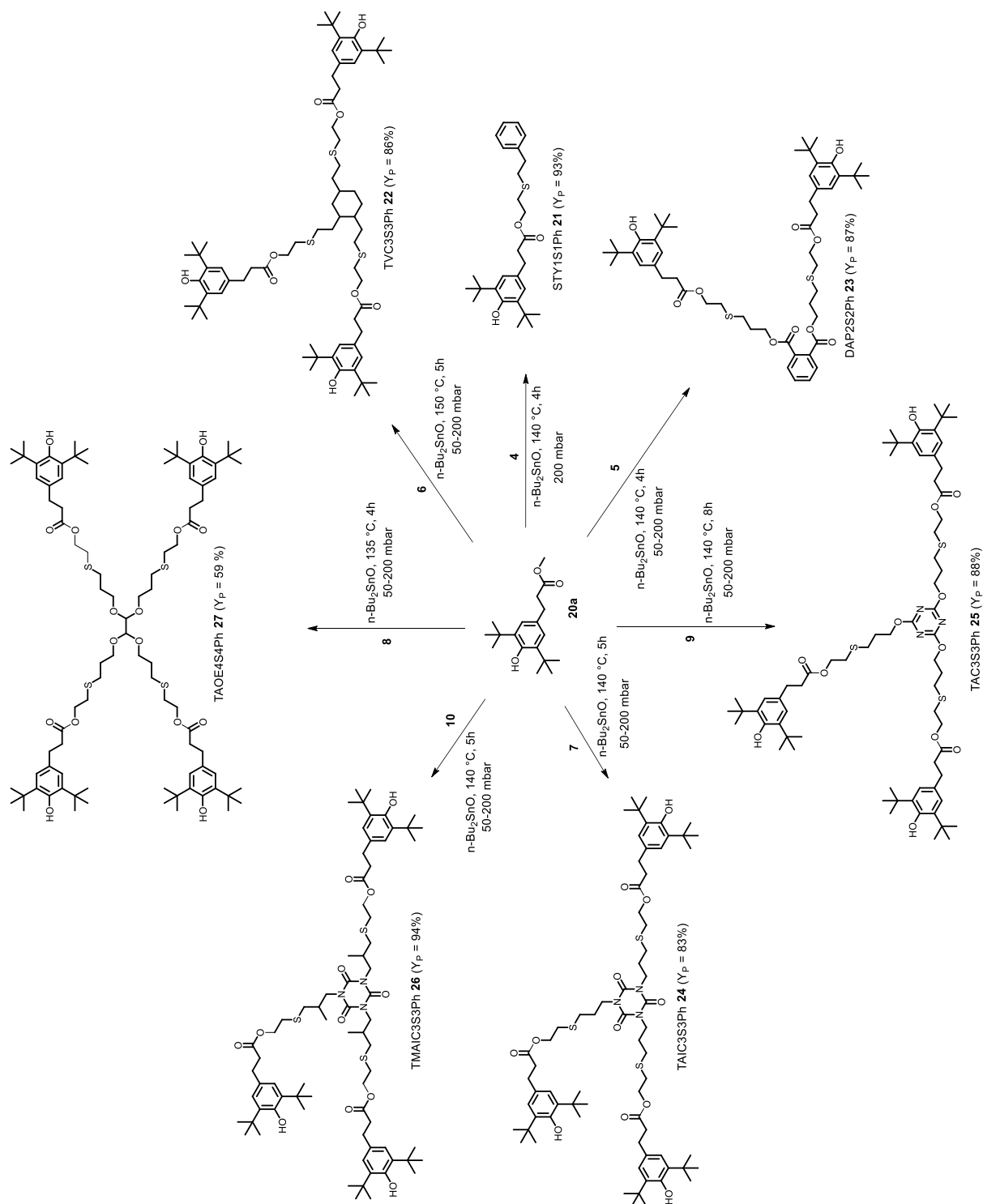


**Schema 4-5:** Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der Kombinations-AO **21-27** aus den Thioether-Präkursoren **4-10** durch Umesterung mit *Metilox* **20a**.

Es wurden zunächst diverse Methoden und Katalysatoren für die Umesterung analysiert. Die Umesterung mit *Metilox* **20a** und den entsprechenden Thioethern erfolgte zu Beginn der Arbeit in Anlehnung an CHEN ET AL. unter Reflux in *o*-Xylol oder wahlweise in Toluol am inversen Wasserabscheider.<sup>[174]</sup> Dabei wurden geringe Mengen Wasser in der unteren Hälfte des Wasserabscheiders vorgelegt, um die Separation des ausgeschleppten MeOH zu begünstigen. Umesterungen in Lösungsmittel am Wasserabscheider verursachten jedoch Löslichkeitsprobleme der stark polaren Präkursoren in den von CHEN ET AL. präferierten Lösemitteln, mit dem Resultat der Agglomeration und Verkrustung der Thioether-Präkursoren am Reaktionsgefäßboden. Auch Umesterungsversuche in der Schmelze mit *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) als Umesterungskatalysator unter Vakuum hatten keine signifikante Umsetzung der Ausgangsverbindungen zur Folge. In der Literatur werden neben *p*-TsOH u. a. Zinn(IV)-Verbindungen wie Dibutylzinnoxid ( $\text{n-Bu}_2\text{SnO}$ ), Titan(IV)-Alkoxide wie Tetraisopropylorthotitanat, Zinkoxide oder auch Aluminiumtriisopropanolat für Umesterungsreaktionen beschrieben.<sup>[175]</sup> Für die Umesterung der bifunktionellen AO wurde neben Zinkoxid auch Tetraisopropylorthotitanat (TTIP) verwendet. Jedoch führten die Titan-Verbindungen aufgrund ihrer Sensitivität gegenüber Feuchtigkeit stets zu einer starken Verfärbung der Reaktionsmischung. Am effizientesten konnte schließlich die Reaktion in der Schmelze unter leichtem Vakuum mit Dibutylzinn(IV)oxid ( $\text{n-Bu}_2\text{SnO}$ ) als Katalysator durchgeführt werden. Diese Methode wurde u. a. von CAMENZIND ET AL. in EP0894793 zur Synthese phosphorfreier, multifunktionaler Schmiermitteladditive beschrieben.<sup>[176]</sup> Auch BAUMHOF ET AL. konnten in ihren Untersuchungen zur Umesterung von Carboxylsäureestern die hohe Effektivität von Zinnkatalysatoren wie  $\text{n-Bu}_2\text{SnO}$  aufzeigen.<sup>[177]</sup>

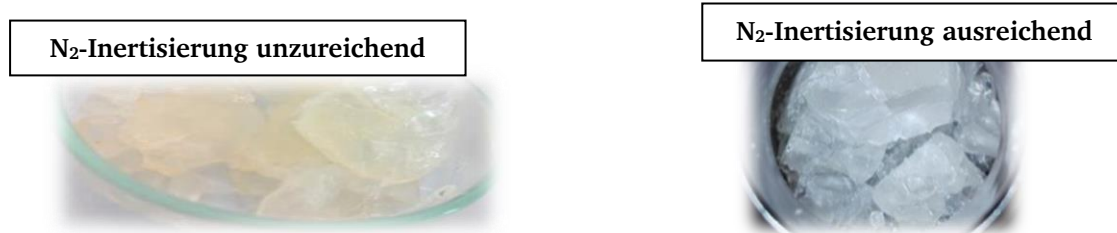


Schema 4-6 illustriert die Umsetzungen der Thioether-Präkursoren mit Metilox **20a** unter Vakuum und n-Bu<sub>2</sub>SnO-Katalyse.



**Schema 4-6:** Umesterung der Thioether-Präkursoren **4-10** zu den bifunktionellen Kombinations-AO **21-27** in Substanz unter Vakuum und n-Bu<sub>2</sub>SnO-Katalyse.

Gebildetes Methanol konnte durch den angelegten Unterdruck von 50–200 mbar kontinuierlich dem Reaktionsgleichgewicht entzogen werden, sodass die Reaktionen nach 4–8 h vollständig auf der Seite der Produkte lagen. Metilox **20a** zeigte durch seine Umwandlung zum Chinonmethid bei Luftlagerung unter Raumtemperatur bereits nach wenigen Tagen eine starke Vergilbung. Für das Aufschmelzen sowie die Umsetzung der Vorstufen mit Metilox **20a** ist die Durchführung unter trockenen Inertgasbedingungen essenziell. Konnte keine ausreichende Inertisierung mit N<sub>2</sub> gewährleistet werden, so verfärbten sich die jeweiligen Reaktionsgemische durch Spuren an Sauerstoff stets gelblich (Abbildung 4-5). Dies trat insbesondere nach längerer Verweilzeit bei hohen Temperaturen von ca. 140–160 °C auf.

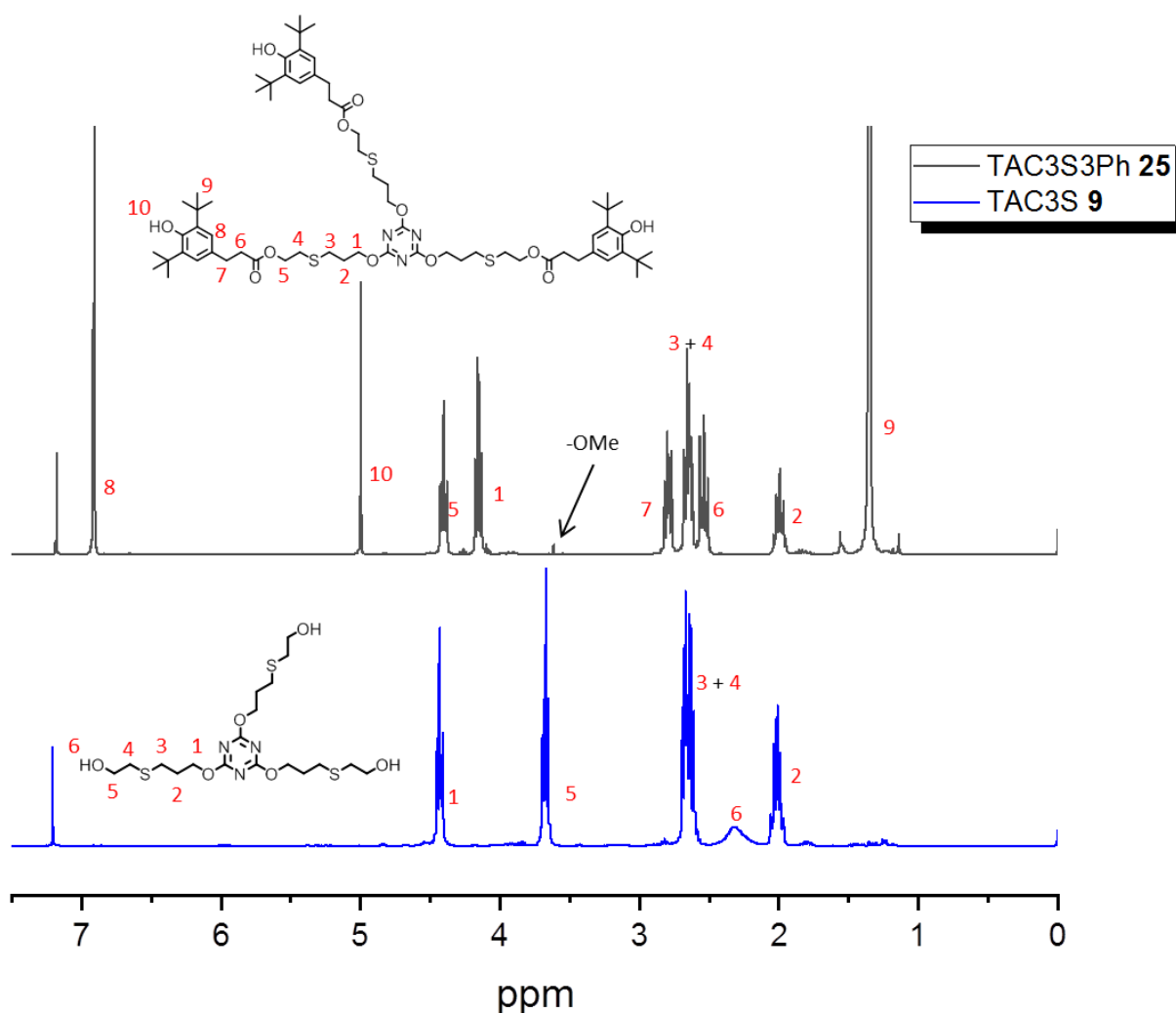


**Abbildung 4-5:** Unzureichende Inertisierung (links) sowie ausreichende Inertisierung (rechts) am Beispiel TAIC3S3Ph **24**.

Dabei sind insbesondere die durch Oxidation des sterisch gehinderten Phenols resultierenden Chinonmethide (siehe Schema 2-9, S. 15) maßgeblich für die Vergilbung verantwortlich. Ihr struktureller Einfluss auf die Vergilbung von Polymeren wird u. a. von POSPÍŠIL ET AL. thematisiert.<sup>[41]</sup> Neben Spuren an O<sub>2</sub> können weiterhin Spuren an NO<sub>2</sub> die Transformation der sterisch gehinderten Phenolgruppe in stark färbende Chinonmethide begünstigen.<sup>[178 S. 681]</sup> Eine Gelbfärbung für alle Produkte wurde auch bei einer zu langen thermischen Aufreinigung (>5 h, 140–160 °C) nach erfolgter Umesterung beobachtet. Nicht auszuschließen sind demnach intermediär gebildete Radikale, die auf Komponenten der Edukte/Thioether (bspw. Thiyl-Radikale) basieren und durch Abreaktion mit dem sterisch gehinderten Methylester Metilox **20a** zu Chinon-Derivaten führen. Nebenprodukte konnten durch die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse jedoch nicht identifiziert werden.

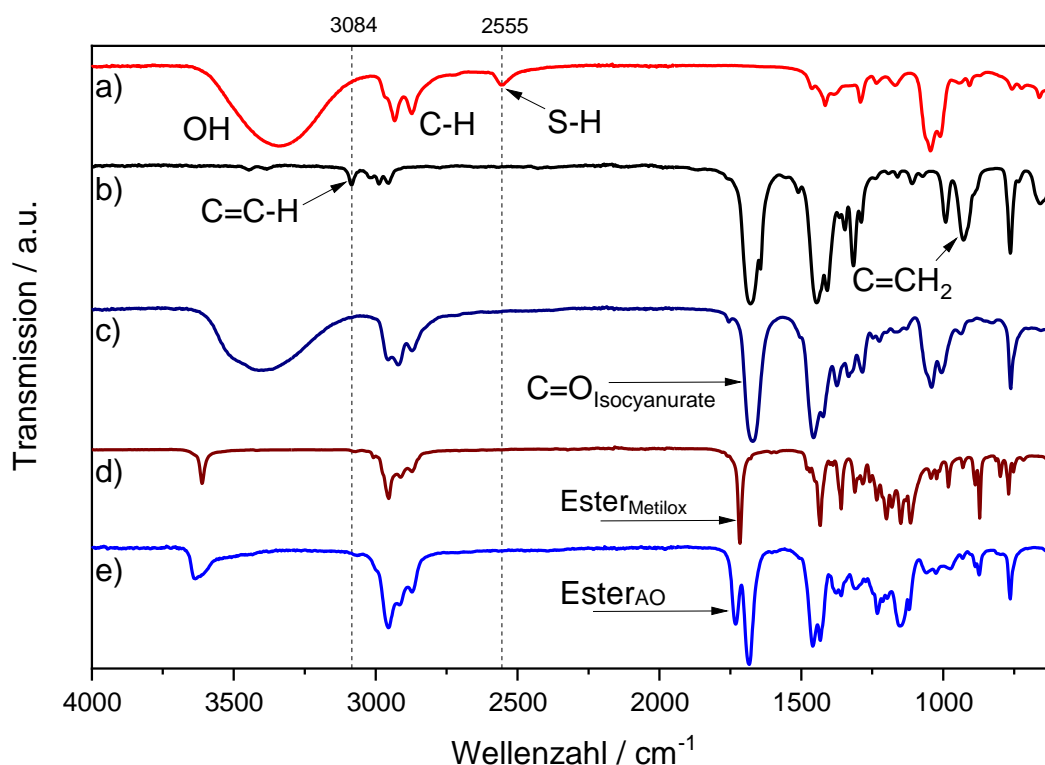
Zur Vermeidung von Vergilbung ist der Umsatz entsprechend eng zu kontrollieren und der Methylester **20a** nur im leichten Überschuss von ca. 1,1 Äq. pro C=C-Doppelbindung einzusetzen. Hierdurch kann der Überschuss an phenolischem Edukt nach Reaktionsende möglichst schnell aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden.

Die Umsatzkontrolle erfolgte durch die Abnahme des Integrals für die Protonen der Methoxy-Gruppe (-OMe) des Metilox **20a**, da diese als MeOH kontinuierlich aus der Reaktionsmischung entfernt wurde. Abbildung 4-6 verdeutlicht beispielhaft den Sachverhalt durch Überlagerung des sulfidischen Präkursors TAC3S **9** mit dessen Umsetzungsprodukt TAC3S3Ph **25**. Allerdings stellt das abnehmende Integral der Methoxy-Protonen keinen absoluten Indikator dar, da der Methylester **20a** bei der Reaktion im Überschuss eingesetzt wird und so stets ein Methoxy-Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vorhanden bleibt. Einen weiteren Indikator für den Reaktionsfortschritt der Umesterungsreaktion liefert die veränderte Position des Signals von Proton **5**, das sich an dem Kohlenstoff-Atom befindet, das die Hydroxylgruppe trägt (TAC3S3Ph **25**, blaues Spektrum). Dessen chemische Umgebung wird unmittelbar durch die Reaktion verändert.



**Abbildung 4-6:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von TAC3S **9** (unten) sowie TAC3S3Ph **25** (oben); die Verschiebung der Protonen 5 dient als Indikator der erfolgreichen Umesterungsreaktion.

Für die finalen AO konnten jeweils alle  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der jeweiligen Struktur zugeordnet werden. Darüber hinaus ließen sich alle Produkte durch FTIR-Spektroskopie über signifikante Adsorptionsbanden absichern. Abbildung 4-7 zeigt beispielhaft für TAIC3S3Ph **24** die Umsetzung, ausgehend von den Edukten hin zum finalen AO.



**Abbildung 4-7:** FTIR-Spektren für den Umsetzungsverlauf von TAIC3S3Ph **24**, a) EtSH **2**, b) TAIC **11**, c) TAIC3S **7**, d) Metilox **20a**, e) TAIC3S3Ph **24**.

Charakteristische Adsorptionsbanden liegen demnach bei  $2555\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SH}$  von EtSH **2**),  $3084\text{ cm}^{-1}$  für die abnehmende  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ -Bindung des allylischen Ausgangsmoleküls TAIC **11**. Weiterhin entsteht eine neue Esterbande bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Die Synthese-Verifizierung der Produkte erfolgte darüber hinaus durch HR-MS-(ESI)-Analyse.

In Tabelle 4-2 sind die Molekulargewichte der neuen AO mit Angabe von deren Schmelzbereichen sowie molekularen Massenprozenten an Sulfid- bzw. Phenol-Funktionalitäten erfasst. Schmelzpunkte wurden durch DSC-Messung unter Auswertung des zweiten Heizlaufs bestimmt. Alle Produkte lagen, in Abhängigkeit ihrer Schmelztemperaturen, als nieder- bis hochviskose Flüssigkeiten vor.

**Tabelle 4-2:** Eigenschaften der nach Umesterung erhaltenen Antioxidantien.

Additiv	M $g\ mol^{-1}$	$n_{S-Sulfid}$ , $n_{OH-Phenol}$ $mol\ kg^{-1}$	T <sub>g</sub> °C
STY1S1Ph <b>21</b>	442,66	2,3	-34 bis -30
DAP2S2Ph <b>23</b>	923,27	2,2	-20 bis -16
TVC3S3Ph <b>22</b>	1177,79	2,5	7 bis 11
TAIC3S3Ph <b>24</b>	1264,79	2,4	17 bis 20
TAOE4S4Ph <b>27</b>	1608,35	2,5	0 bis 8
TMAIC3S3Ph <b>26</b>	1306,87	2,3	12 bis 16
TAC3S3Ph <b>25</b>	1264,79	2,4	14 bis 18

Es erfolgte zunächst eine Analyse der auffällig niedrigen Schmelztemperaturen der hoch-molekularen Produkte. Nach einem Literaturvergleich kann festgehalten werden, dass die sehr niedrigen Schmelzbereiche der Produkte aus den kurzen Alkylkettenlängen der sulfidischen Einheiten resultieren. So synthetisierten DEUBEL ET AL. Thioether mit unterschiedlicher Kettenlänge an Methylengruppen und konnten einen direkten Zusammenhang zwischen der Alkylkettenlänge des Sulfids und der korrespondierenden Schmelztemperatur ableiten.<sup>[179]</sup> Entsprechend ihren Untersuchungen nimmt die Schmelztemperatur der Thioether mit Zunahme der Methyleneinheiten im Molekül zu. Zusätzlich sind die neuen Verbindungen lediglich dazu in der Lage, schwache Wasserstoff-Brückenbindungen auszubilden, was sich wiederum in den niedrigen Schmelztemperaturen zeigt. Die Unlöslichkeit der neuen AO in Wasser bekräftigt diese Annahme zusätzlich. Für die trifunktionalen AO scheint demnach überwiegend ein glasartiger Zustand mit seinem ungeordneten Stadium zwischen dem flüssigen und festen Aggregatzustand vorzuliegen.

Typischerweise wird für Substanzen mit niedrigem Schmelzpunkt zur Aufreinigung durch Umkristallisation eine eintretende Übersättigung der Lösung unterhalb des Schmelzpunktes angestrebt. Die Aufreinigung und ein somit erwünschtes Auskristallisieren der hoch-viskosen Flüssigkeiten konnte durch Umkristallisation in diversen Lösemitteln bzw. Lösemittelgemischen bei tiefen Temperaturen trotzdem nicht erreicht werden. Die Substanzen neigten stets zum Ausölen und gelartigen Absetzen. Neben dem langsamen Abkühlen der Lösung führten auch ein Schütteln des gerade noch flüssigen Öles, ein Kratzen im Reaktionsgefäß zur Keimbildung sowie ein schockartiges Herunterkühlen im Eis/Kochsalz-Bad nicht zum Erfolg.

Um die Reinheit der Produkte zu erhöhen und um einen Einfluss des Umesterungskatalysators auf die spätere AO-Effektivität zu evaluieren, wurden weitere Aufreinigungsschritte unternommen:

---

Als mögliche Nebenkomponenten der Produkte kommen neben restlichem Metilox **20a**, das im Überschuss zugefügt wurde, gebildetes Methanol sowie der organozinnhaltige Umesterungskatalysator in Frage. Methanol sowie überschüssiges Metilox **20a** konnten problemlos bei 130–150 °C durch Hochvakuum aus den Reaktionsprodukten entfernt werden. Der verbliebene Katalysator hingegen kann durch laborübliche Methoden wie u. a. das Waschen der Reaktionslösung mit alkalischer Lösung (NaOH, gesättigte NaHCO<sub>3</sub> u. a.) unter Ausfall von unlöslichen (Zinn)hydroxiden entfernt werden. Ebenso bietet sich das klassische Filtern über Celit bzw. Silica nach Aufnahme des Reaktionsproduktes in chloriertem Lösemittel (DCM, CHCl<sub>3</sub>) an. Neben der alkalisch-wässrigen Aufreinigung des Reaktionsgemisches konnte eine Optimierung durch die Verwendung von Säure-aktivierter Bleicherde (Tonsil®, Clariant) zur Aufreinigung erzielt werden. Auch leicht verfärbte Produkte zeigten nach der Bleicherde-Behandlung eine verbesserte Erscheinung mit geringerer Gelbfärbung. Säure-aktivierte Bleicherde dient üblicherweise in der Lebensmittelindustrie zur Entfernung von Schwebstoffen und Verunreinigungen in Ölen und Fetten.<sup>[180]</sup> Darüber hinaus besitzt sie jedoch positive Eigenschaften in der Adsorption von Schwer- und Übergangsmetallverbindungen.<sup>[181]</sup> HUANG und MATZNER konnten die starke Adsorptionseffektivität von Organozinnverbindungen in mineralischen Böden bestätigen.<sup>[182]</sup> In der Synthesechemie wurde die Aufreinigung von Reaktionsprodukten unter Entfernung von Übergangsmetallkatalysatoren u. a. von ROSENBERGER in US4612131 beschrieben.<sup>[183]</sup>

Die erhaltenen DSC-Messungen der neuen AO geben darüber hinaus Hinweise auf eine hohe Reinheit der synthetisierten Verbindungen, da die Schmelzpunkte in der DSC-Analyse nach beiden Heizläufen nur geringfügig voneinander abweichen. Eine starke Verunreinigung der Produkte konnte weiterhin durch <sup>1</sup>H-NMR-Analysen ausgeschlossen werden. Entsprechend ist für den zweiten Reaktionsschritt der Umesterung auch eine Vakuumaufreinigung zur Entfernung des überschüssigen Methylesters sinnvoll. Ein Einfluss auf die AO-Performance, sofern der Katalysator noch im Reaktionsprodukt verbleibt, konnte in der vorliegenden Arbeit noch nicht verifiziert werden.

## Fazit

Für die Einführung der primären AO-Funktionalität in das jeweilige Zielmolekül eignet sich insbesondere die Umesterung der alkoholischen Thioether mit dem phenolischen Intermediat Metilox **20a**. Wird die Umesterung bei leichtem Unterdruck in Substanz durchgeführt, kann das gebildete MeOH kontinuierlich dem Reaktionsgleichgewicht entzogen werden.

---

Als Umesterungskatalysator erwies sich DBTO als effizient, während Ti(IV)-Katalysatoren stets eine Verfärbung des Reaktionsgemisches zur Folge hatten. Generell ist die Reaktionsführung unter Ausschluss jeglicher Sauerstoff-Spuren essenziell, da es anderenfalls stets zu Verfärbungen der Produkte durch die Bildung von chinoiden Chromophoren kommt. Die Aufreinigung der Reaktionsgemische unter Vakuum ist praktikabel, da so restliches MeOH sowie überschüssiges Metilox **20a** schnell den Reaktionsprodukten entzogen werden können. Alternativ bietet sich die wässrige Aufreinigung mit wenig Bleicherde an, um den noch in geringen Anteilen enthaltenen Zinn(IV)-Katalysator adsorptiv zu entfernen. <sup>1</sup>H-NMR- und DSC-Messungen bestätigten eine hohe Reinheit der neuen Verbindungen. Alle Produkte konnten als hoch-viskose Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Viskositäten in Abhängigkeit ihrer Schmelztemperaturen gewonnen werden. Diese ließen sich nicht in die Feststoffform überführen.

#### 4.1.3. Bewertung des Syntheseverfahrens

Die Thiol-En-Reaktion stellt einen neuartigen Zugang zu einer Vielzahl potenzieller bifunktionaler Antioxidantien dar. Die Fähigkeit von Thiolen, mit ungesättigten Allyl-/Vinyl-Verbindungen im Rahmen eines Additionsmechanismus zu reagieren, macht sie zu einem attraktiven Reaktionspartner. Die auch als *Click Reaction* bekannte Reaktion erlaubt eine hohe Atomeffizienz unter nahezu quantitativer Umsetzung der Edukte; Nebenprodukte fallen dabei nicht an. Darüber hinaus ist sie gegenüber Sauerstoff unempfindlich und kann energieschonend bei Raumtemperatur unter UV-Belichtung durchgeführt werden.<sup>[99]</sup>

Vom atomökonomischen Aspekt kann der erste Reaktionsschritt mit der Thiol-En-Reaktion nahezu als das Optimum einer atomökonomisch effizienten Synthese betrachtet werden. Alle Atome der Ausgangsverbindungen sind im Produkt wiederzufinden. Die Atomeffizienz der durchgeführten Thiol-En-Reaktion ist mit bis zu 100 % entsprechend hoch. Der E-Faktor ist mit Außerachtlassung des zur Viskositätserniedrigung eingesetzten Lösemittels Methanol (da mögliche Wiederverwertung) mit E-Faktor = 0 entsprechend niedrig. Der E-Faktor ist dabei unkorrigiert (Lösemittel, überschüssige Reaktanten u. a.).

Insbesondere die Photoreaktion führte zu schnellen Umsätzen bei gleichzeitig milden Reaktionsbedingungen, die auch die Anwesenheit von Luftsauerstoff tolerieren. Die Übertragbarkeit hin zur thermischen Initiierung konnte erfolgreich bestätigt werden, jedoch dauerte die Reaktion um einen Zeitfaktor von 5–16 erheblich länger. Dennoch erleichtert die Additionsreaktion

ohne Nebenproduktbildung die Aufreinigung, sodass nach Vakuumaufreinigung eine Eintopfsynthese bis zum finalen Endprodukt erreicht werden kann. Tabelle 4-3 gibt die Atomeffizienz und den E-Faktor der Thiol-En-Reaktionen der näher betrachteten Verbindungen tabellarisch und vereinfacht wieder. Zur Berechnung wurden neben dem Ausbeuteverlust jeweils die Menge an Katalysator sowie das gesamte EtSH **2** im Überschuss berücksichtigt. Verwendetes Lösemittel wurde zur vereinfachten Berechnung der E-Faktoren bspw. nicht berücksichtigt, da die Reaktion durch thermische Initiierung bevorzugt wird und lösemittelfrei vonstattengeht. Die E-Faktoren sind demnach unkorrigiert, es wurden folgende Punkte vernachlässigt:

- Rezyklierbarkeit (Katalysator, Lösemittel)
- Toxizität
- Lösemittel
- Flüchtigkeit der Lösemittel
- Energieflüsse

Zu beachten ist weiterhin, dass hier bereits vom phenolischen Edukt-Intermediat Metilox **20a** ausgegangen wird.

**Tabelle 4-3:** Atomeffizienz AE und E-Faktor der Thiol-En-Reaktionen der näher betrachteten Verbindungen.

Präkursor	AE %	E-Faktor
DAP2S <b>5</b>	100	0,2
TAIC3S <b>7</b>		0,6
TAC3S <b>9</b>		0,2
TMAIC3S <b>10</b>		0,2
TAOE4S <b>8</b>		0,4

Im Vergleich zu Erdölraffination (E-Faktor  $\sim 0$ ), Grundchemikalien (E-Faktor 1-5) bzw. Feinchemikalien (E-Faktor 5-50)<sup>[122]</sup> ist die Thiol-En-Reaktion mit E-Faktoren um 1 als effektiv und zielführend zu bewerten. Dies gelingt insbesondere durch die thermische Radikal-Initiierung, die ohne Lösemittel auskommt, sowie die Aufreinigung im Vakuum. Problematisch ist jedoch weiterhin die Verwendung von EtSH **2** (akute Toxizität bis Kategorie 3, oral). Das Mercaptan steht zum aktuellen Zeitpunkt indes nicht auf der Liste der in Frage kommenden besonders besorgniserregenden Stoffe der ECHA (*European Chemicals Agency*).



Weiterhin ist sie nicht in der SVHC-Datenbank (*Substances of Very High Concern for Authorization*) gelistet. Als Grundchemikalie und aufgrund ihres breiten Anwendungsspektrums ist bei 2-Mercaptoethanol **2** aktuell nicht mit einer REACH-Restriktion zu rechnen.

Der zweite Reaktionsschritt bestand aus der Umesterung der sulfidischen Vorstufe mit dem Phenolgruppe-tragenden Methylester **20a** unter Vakuum in der Schmelze. Katalysierte Umesterungen sind zwar weniger atomeffizient als Additionsreaktionen, dennoch entsteht als niedermolekulares Kondensationsnebenprodukt lediglich Methanol. Entsprechend ist die Effizienz der Umesterungsreaktion zum Produkt dennoch sehr hoch. Gebildetes und kontinuierlich aus dem Reaktionsprozess entzogenes Methanol lässt sich zudem prinzipiell wieder im ersten Reaktionsschritt der Thiol-En-Reaktion einsetzen (Syntheseverbund). Ebenfalls rückgeführt werden kann der im Überschuss zugesetzte Methylester. Aufgrund der geringen Mengen wurde dies im Labormaßstab jedoch nicht durchgeführt. Tabelle 4-4 gibt die Atomeffizienz (nach wässriger Aufreinigung) und den E-Faktor der näher betrachteten Umesterungsreaktionen wieder. Für die Berechnung der E-Faktoren wurden neben dem Ausbeuteverlust nach Aufreinigung der Umesterungskatalysator DBTO sowie die Bleicherde für die Aufreinigung (s. Synthesevorschriften, Abschnitt 7.2) berücksichtigt. Eine regenerative Verwertung des gebildeten Methanols sowie des überschüssigen Methylesters und zur Aufreinigung benötigten Solvens wurde zur Vereinfachung nicht berücksichtigt; die E-Faktoren sind unkorrigiert. Tabelle 4-4 ist der E-Faktor via Vakuum-Aufreinigung (ohne Solvens) sowie der E-Faktor mittels Bleicherde-Aufreinigung und voriger Aufnahme der Reaktionsmischung in DCM (mit Solvens) zu entnehmen.

**Tabelle 4-4:** Atomeffizienz AE und E-Faktor der Umesterungsreaktionen der näher betrachteten Verbindungen.

Stabilisator	AE %	E-Faktor	
		ohne Solvens	mit Solvens
DAP2S2Ph <b>23</b>	93,5	0,3	11,8
TAIC3S3Ph <b>24</b>	92,9	0,5	12,3
TAC3S3Ph <b>25</b>	92,9	0,5	11,8
TMAIC3S3Ph <b>26</b>	93,1	0,6	12,9
TAOE4S4Ph <b>27</b>	92,6	0,8	16,6

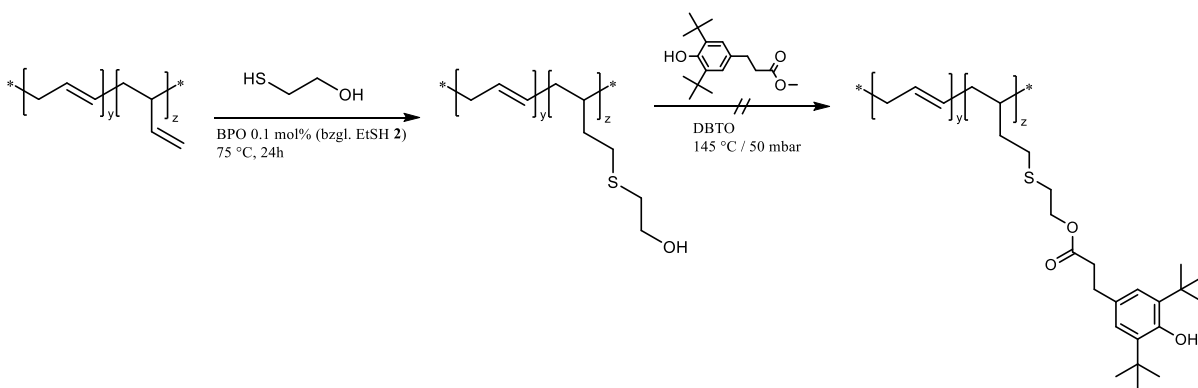
Generell belasten Abfallstoffe den E-Faktor negativ. Aufgrund der katalytischen Mengen des Umesterungskatalysators und der geringen Mengen anfallenden Methanols wird der E-Faktor stärker durch das verwendete Adsorptionsmittel sowie den hierdurch entstehenden Ausbeuteverlust beeinflusst. Der Ausbeuteverlust durch die Aufreinigung wird insbesondere bei

TAOE4S4Ph **27** deutlich, da diese Verbindung besonders stark an der säureaktivierten Bleicherde adsorbiert. Maßgeblich ist jedoch die Verwendung des Lösemittels im Aufreinigungsschritt mittels Bleicherde-Adsorption für die Höhe des E-Faktors verantwortlich. Wird das Lösemittel der Aufreinigung miteinbezogen, ergeben sich E-Faktoren bis zu etwa 18 (TAOE4S4Ph **27**). Im Vergleich zu Grundchemikalien (E-Faktor 1-5) bzw. Feinchemikalien (E-Faktor 5-50)<sup>[122]</sup> ist auch der zweite Reaktionsweg dennoch als effektiv und zielführend zu bewerten. Entsprechend ließe sich auch die zweite Reaktionsstufe via Hochvakuum aufreinigen, wodurch auch dieser Reaktionsschritt ohne Lösemittel auskommt. In den durchgeführten Laborsynthesen wurde dennoch stets mit Bleicherde und vorheriger Aufnahme des Reaktionsproduktes in DCM aufgereinigt.

#### 4.1.4. Weitere durchgeführte Synthesen

##### 4.1.4.1. Polymere bifunktionelle AO

Es wurde der Ansatz polymerer AO verfolgt, um noch höhere Molekulargewichte zu erzielen. Das Syntheseverfahren wurde zunächst an einem 1,2-Polybutadien Homopolymer ( $M_n = 1200 \text{ g mol}^{-1}$ ) als polymeres AO-Grundgerüst nach Schema 4-7 getestet. Das 1,2-PB (Nisso PB-1000, Nippon Soda) trägt  $\geq 85 \%$  1,2-vinyl- sowie  $\leq 15 \%$  1,4-trans-C=C-Doppelbindungseinheiten.

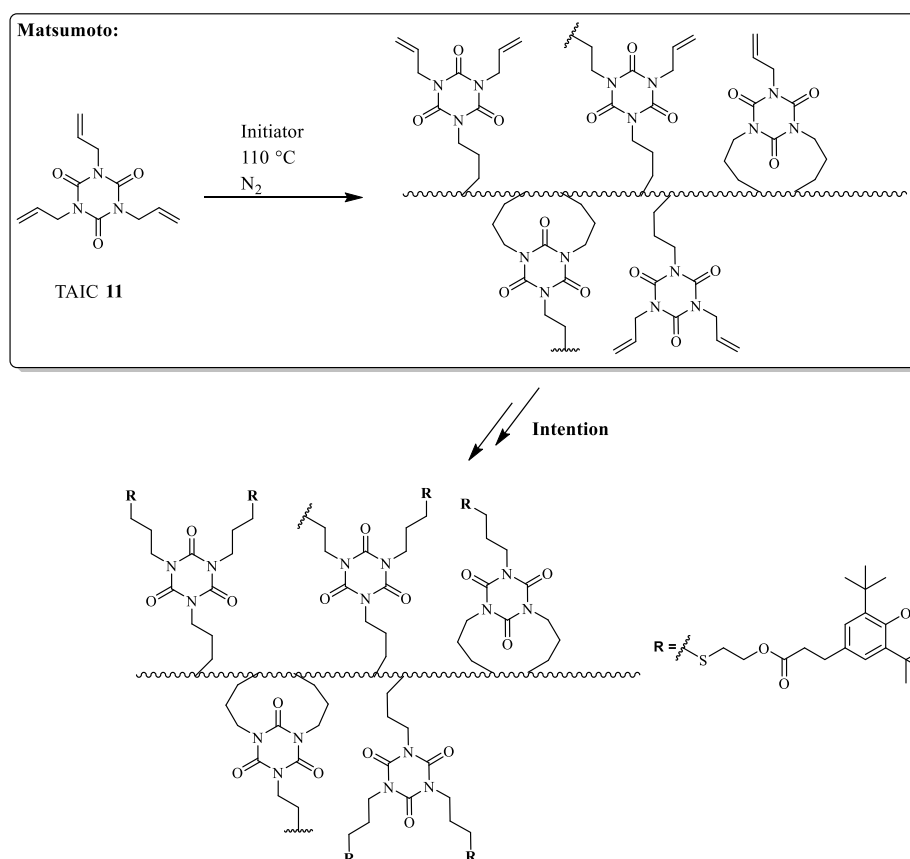


**Schema 4-7:** Syntheseversuch eines polymeren AO, ausgehend von 1,2-PB.

Der erste Reaktionsschritt der Hydrothiolierung von 1,2-PB mit EtSH **2** wurde u. a. von BRUMMELHUIS ET AL. sowie WU ET AL. beschrieben.<sup>[184, 185]</sup> In Anlehnung an die Literatur konnte das verwendete PB auch mit EtSH **2** (zehnfacher Überschuss) erfolgreich umgesetzt werden.

Hierzu wurde es zunächst in THF gelöst, anschließend wurde bei 75 °C innerhalb von 30 min der radikalische Initiator in die THF-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde nach Reaktionsende in kaltes MeOH gegossen und das Hydrothiolierungsprodukt somit ausgefällt. Auch die photochemische Umsetzung in THF unter Irgacure®-819-Katalyse war zielführend. Die folgende Umesterung in Schmelze zeigte selbst nach 8 h Reaktionszeit keine signifikante Umsetzung. Ausschlaggebend für den Misserfolg der Umesterung waren erhebliche Löslichkeitsprobleme zwischen dem Methylester und der polymeren Zwischenstufe. Der Versuch erwies sich nur bis zum Zwischenprodukt als zielführend. Aufgrund des bereits bestehenden Synthesekonzepts wurde auf eine Optimierung der heterogenen Umesterung jedoch verzichtet.

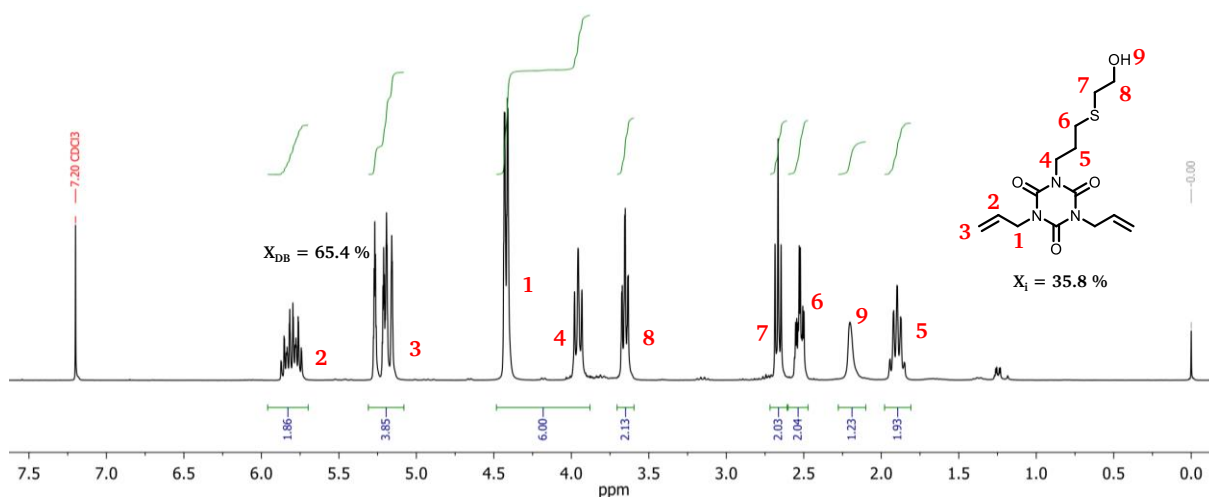
Ein weiterer Weg zu polymeren AO wurde über die Teilpolymerisation von TAIC **11** beschritten. MITSUBISHI CHEMICAL thematisieren u. a. die Synthese linearer TAIC-Polymere durch die Telomerisation mit freien Lösemittel-Radikalen bei Polymerisation in chlorierten Lösemitteln.<sup>[186]</sup> Dabei wurden Homopolymere mit hohen Schmelzpunkten (120–150 °C) und Molekulargewichten von 6000–9000 g mol<sup>-1</sup> erreicht. Weiterhin beschäftigte sich auch MATSUMOTO mit der Polymerisation multifunktionaler Monomere wie TAIC und beschreibt die bevorzugte Polymerisation zu langkettigen TAIC-Polymeren (Abbildung 4-8, idealisierte Form).<sup>[187–189]</sup>



**Abbildung 4-8:** Idealisierte TAIC-Polymerkette mit voluminösen TAIC-Seitenketten nach MATSUMOTO (oben).<sup>[189]</sup>

Eine Teilpolymerisation in Anlehnung an MATSUMOTO führte jedoch stets zu hochmolekularen Produkten, die aufgrund fehlender Löslichkeit nicht zur weiteren Umsetzung mit EtSH **2** bzw. Metilox **20a** geeignet waren.

Alternativ wurde versucht, die Hydrothiolierung vorzuziehen und eine Teil-Thiolierung von TAIC **11** mit EtSH **2** unter nachfolgender Polymerisation der noch freien Doppelbindungen durchzuführen. Entsprechend wurde kein Überschuss, sondern eine äquimolare Menge an EtSH **2** zu TAIC **11** von 1:1 eingesetzt, um 1/3 der Doppelbindungen zu hydrothiolieren. Abbildung 4-9 veranschaulicht das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aufgereinigten Thioether-Produktes mit der entsprechenden Zuordnung der Signale.



**Abbildung 4-9:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Hydrothiolierungsproduktes von TAIC **11** mit EtSH **2** im Verhältnis 1:1.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lässt eindeutig erkennen, dass es, wie gewünscht, nur zu einer Teil-Hydrothiolierung der Doppelbindungen gekommen ist: die Signale der ungesättigten C=C-Gruppen im Bereich zwischen 5,0–6,0 ppm sind eindeutig reduziert, während bei ca. 1,8 ppm das Quintett der neuen Bindungen ersichtlich wird. Zur Quantifizierung des Doppelbindungsanteils in den TAIC-Molekülen wurde der Anteil an Doppelbindungen  $X_{DB}$  nach Gl. 11 berechnet. Dabei ist  $I_{DB}$  der Integralwert für die Doppelbindungsprotonen **3** und  $I_{EB}$  der Integralwert der Protonen **6**, die im Zuge der Thiol-En-Reaktion zu Protonen einer Einfachbindung werden. Der Umsatz bzgl. der Doppelbindung kann erneut mit Gl. 10 berechnet werden. Die berechneten Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst.

$$X_{DB} = \frac{I_{DB}}{I_{DB} + I_{EB}} \quad \text{Gl. 11}$$

**Tabelle 4-5:** Berechneter Umsatz und Anteil noch vorhandener Doppelbindungen nach photokatalysierter Thiol-En-Reaktion von TAIC **11** mit EtSH **2** (Verhältnis 1:1).

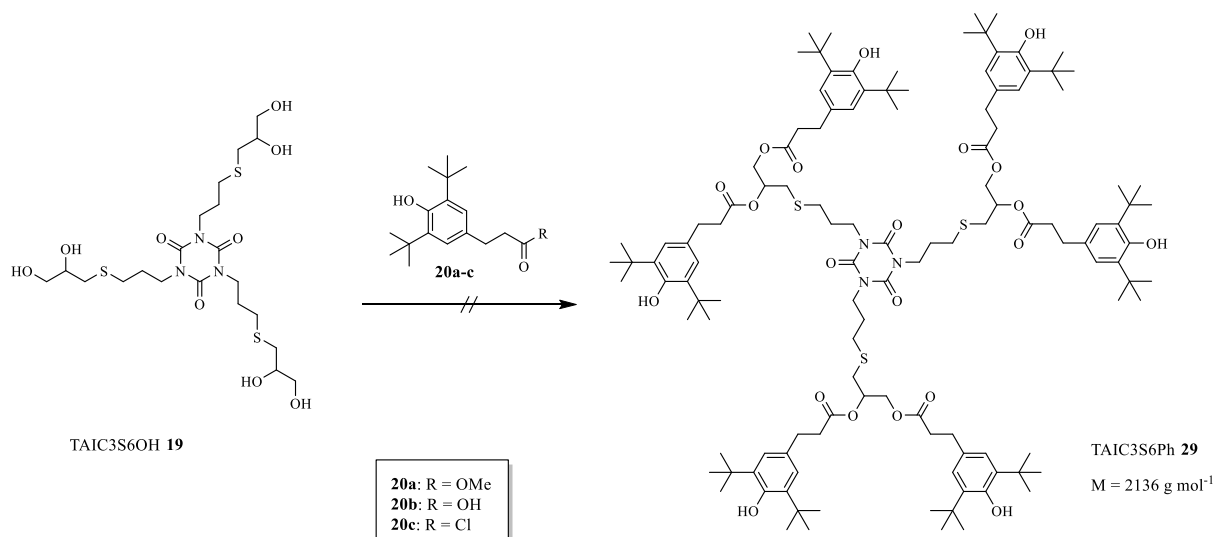
	$t_{\text{Reaktion}} / h$	$I_{\text{DB}}$	$I_{\text{EB}}$	$X_{\text{DB}} / \%$	$X_i / \%$
#1	1	3,85	2,04	65,4	35,8

Dennoch konnte analog dem 1,2-PB Hydrothiolierungsprodukt aufgrund von Löslichkeitsproblemen keine signifikante Umsetzung mit dem phenolischen Methylester **20a** erzielt werden. Im Hinblick auf eine möglichst ökonomische Syntheseroute wurde auf die weitere Versuchsdurchführung mit u. a. reaktiveren Säurechloriden verzichtet.

#### 4.1.4.2. Substitution des Mercaptans

Schema 4-8 veranschaulicht den Umesterungsversuch des Präkursors **19** (s. Abschnitt 4.1.1) zum phenolisch höher funktionalisierten Stabilisator TAIC3S6Ph **29**. Die Besonderheit der Zwischenstufe **19** liegt in der zusätzlichen sekundären Alkoholgruppe. Sekundäre Alkohole sind gegenüber primären Alkoholen generell weniger reaktiv für Umesterungen. Ein weiteres Problem bei der Umesterung mit Thioglycerin war die unzureichende Homogenisierung der Reaktionsmischung in Substanz. Hinzu kam eine trübe heterogene Edukt-Schmelze von **19** und **20a** unter Ausbildung eines Zweiphasen-Gemischs, die sich auch im Verlaufe der Reaktion nicht aufklärte. Der Reaktionsverlauf durch  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse bestätigte die ausbleibende Umesterung durch die noch vorhandenen Methylprotonen des Metilox **20a**. Die Umsetzung konnte entsprechend analog des bisherigen Verfahrens in Substanz nicht zielführend durchgeführt werden. Gute Lösungsmittel waren vor allem polare Medien wie Methanol, Ethanol oder Wasser. Diese würden jedoch ebenfalls mit der Säuregruppe reagieren, wodurch eine Umesterung in diesen Solventien ausgeschlossen ist. Als Lösungsmittel wurden alternativ Dioxan, DMF und THF verwendet. Diese alternativen Lösungsmittel sind jedoch in heißer, basischer Umgebung instabil. So zeigte Dioxan beispielsweise eine starke Zersetzung durch Grünfärbung der Lösung.

Als geeignetes Lösemittel konnte zunächst DMF identifiziert werden, jedoch zersetzte sich dieses bei der Umesterungstemperatur von 130–150 °C unter Braunfärbung der Reaktionslösung. Um die Reaktivität der Edukte zu erhöhen, wurde nach Tabelle 4-6 mit reaktiveren Derivaten des Metilox **20a** gearbeitet.



**Schema 4-8:** Syntheschema zum super-hochmolekularen Antioxidans TAIC3S6Ph **29**.

**Tabelle 4-6:** Durchgeführte Synthesen zur Zielverbindung TAIC3S6Ph **29**.

Eintrag	Verbindung	Katalysator	Lösungsmittel	Reaktionsdauer	Bemerkung
#1	20a	—	—	7 h	Phasentrennung
#2	20a	Sn(Oct) <sub>2</sub>	Toluol	6 h	2 Phasen, nicht löslich
#3	20a	n-Bu <sub>2</sub> SnO	DMF	6 h	braune Lösung, Zersetzung Lösemittel
#4	20b	—	—	7 h	Phasentrennung
#5	20b	DCC/DMAP	Pyridin	6 h	unvollständig, Nebenprodukte nicht abtrennbar
#6	20b	CMPI/Et <sub>3</sub> N	DCM	6 h	unvollständig, Nebenprodukte nicht abtrennbar
#7	20c	—	Pyridin	5 h	unvollständig
#8	20c	—	DMF	6 h	unvollständig, braune Lösung

Allerdings konnten die Reaktionen trotz der höheren Reaktivitäten nicht vollständig umgesetzt werden. So war in Fall #4 das Signal der freien Carbonsäure im NMR noch vorhanden. Als Nächstes wurde die Umesterung mit Aktivierungsreagenzien getestet. Verwendet wurden hierbei die STEGLICH-Veresterung (DCC/DMAP, #5) sowie das MUKAIYAMA-Reagenz (CMPI mit Et<sub>3</sub>N #6). Auch in diesen Fällen konnte die Umesterung nicht erfolgreich umgesetzt werden. Zum einen war die Reaktion durch geringe Löslichkeiten zu langsam, zum anderen konnten die Aktivierungsreagenzien und Nebenprodukte nicht mehr aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Eine erfolgreiche Umsetzung und Isolierung von **29** konnte nicht abschließend erreicht werden. Die Synthese wurde insbesondere im Hinblick auf die ökonomisch sowie ökologisch aufwendige Syntheseführung als nicht zielführend identifiziert.

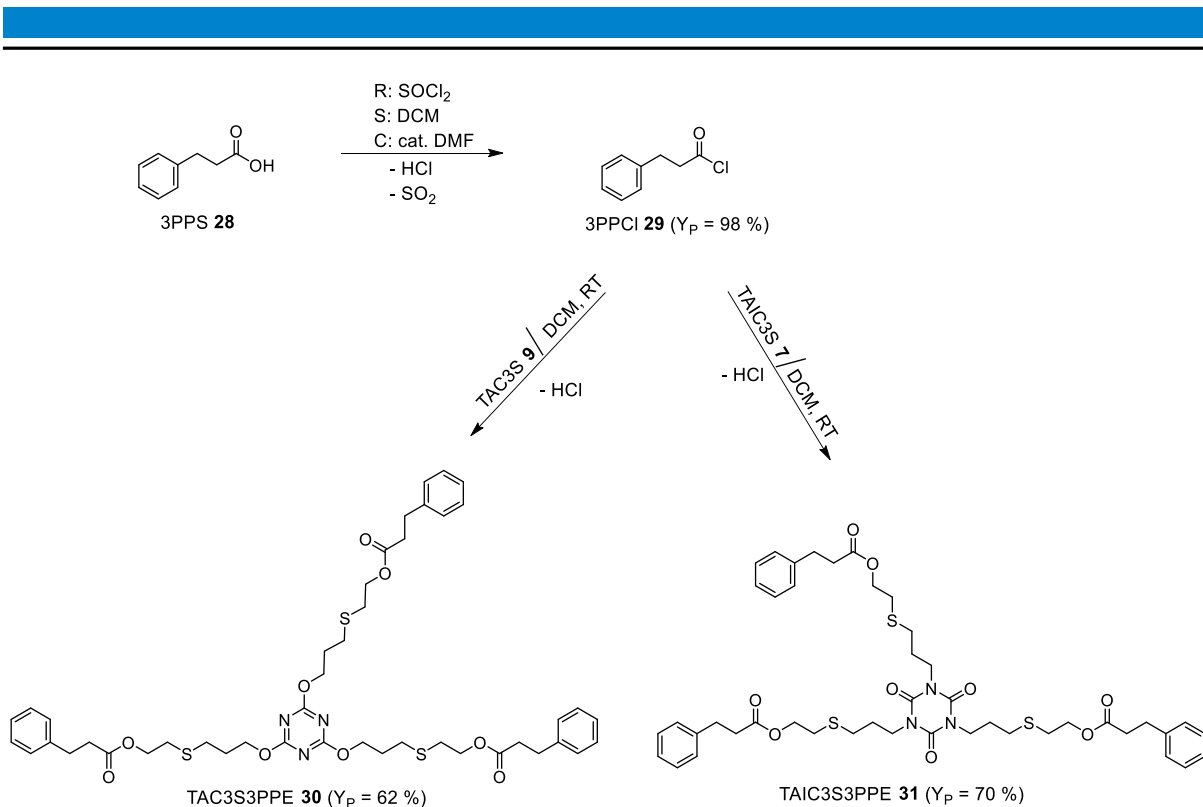
---

## Fazit

Der Ansatz polymerer AO auf Basis von 1,2-PB war mit dem neuen Syntheseverfahren nur bis zum thiolierten Zwischenprodukt zielführend. Dies lag insbesondere an der nahezu nicht vorhandenen Umsetzung während der Umesterung aufgrund von Löslichkeitsproblemen. Ebenso führte der Ansatz über teilpolymerisiertes TAIC **11**, in Anlehnung an die Literatur<sup>[190]</sup>, aufgrund fehlender Löslichkeit der TAIC-Polymere nicht zum Erfolg. Die Teil-Hydrothiolierung von TAIC **11** vorab, mit nachfolgender Polymerisation und Umesterung, erwies sich aufgrund ungenügender Umsetzung ebenfalls als nicht zielführend.

### 4.1.5. Synthese sekundärer AO (TAIC-Derivate)

Zur späteren Betrachtung des AO-Kern-Einflusses im Hinblick auf eine möglicherweise katalysierende Hydroperoxid-Zersetzung (s. Abschnitt 4.8) wurden die zwei synthetisierten und für die nähere Betrachtung ausgewählten Cyanurat-Verbindungen **24** und **25** modifiziert. Der phenolische Methylester Metilox **20a** wurde entsprechend Schema 4-9 durch 3-Phenylpropionsäurechlorid **29** substituiert, sodass ein Einfluss des sterisch gehinderten Phenols auf die Analyse der Hydroperoxid-Zersetzung ausgeschlossen werden konnte. Die Reaktion von 3-Phenylpropionsäure **28** mit den Thio-Präkursoren **7** und **9** zeigte aufgrund des heterogenen Reaktionsgemisches nur eine langsame und geringe Umsetzung. Entsprechend wurde die Carbonsäure mit Thionylchlorid (SOCl<sub>2</sub>) in ihr reaktiveres Säurechlorid **29** überführt.



**Schema 4-9:** Syntheseroute der sekundären AO-Derivate.

Die Chlorierung erfolgte über 10 h in trockenem DCM unter Rühren bei RT. Danach wurde das überschüssige Thionylchlorid unter Vakuum entfernt und das Säurechlorid weiter umgesetzt. Die Reaktionsmischungen wurden nach 6 h in kaltes MeOH gegossen, wobei sich die gelartigen Produkte absetzten. Das Lösemittel wurde abdekantiert, die Reaktionsprodukte wurden noch einmal in MeOH aufgeschlämmt und das Lösemittel wurde erneut abgetrennt. Beide Thioether lagen nach der anschließenden Trocknung im Vakuumtrockenschrank (40 °C, über Nacht) bei RT als nieder-viskose Flüssigkeiten vor. Dabei ließ sich bei der Verbindung TAIC3S3PPE **31** nach ca. einer Woche Lagerung unter RT/Luft eine zunehmende Verfärbung von hellgelb nach orange erkennen, was mit der spontanen Umwandlung von Metilox **20a** korreliert, das ebenfalls bei Aussetzen unter Luft allmählich in ihr chromophores Chinon-Derivat übergeht.

Da die Verbindungen lediglich zur Analyse des Kern-Einflusses auf die Hydroperoxid-Zersetzung mittels Peroxid-Test dienen, wurde auf eine weitere Reaktionsoptimierung verzichtet. Tabelle 4-7 enthält zusammengefasst relevante chemisch-physikalische Eigenschaften der ebenfalls neuen Verbindungen; TGA-Messungen erfolgten unter  $\text{N}_2$ .



**Tabelle 4-7:** Relevante chemisch-physikalische Daten der sekundären AO, TGA-Daten unter N<sub>2</sub>.

Additiv	M g mol <sup>-1</sup>	n <sub>S</sub> -Sulfid mol kg <sup>-1</sup>	Physikalische Gestalt	T <sub>m</sub> °C	T <sub>5 %</sub> °C	T <sub>10 %</sub> °C	T <sub>max</sub>
TAIC3S3PPE <b>30</b>	879,33	3,4	hellgelbe, nieder-viskose Flüssigkeit	-32	302	325	356
TAC3S3PPE <b>31</b>	879,33	3,4	transparente, nieder-viskose Flüssigkeit	-24	277	300	358

## 4.2. Thermische Stabilität und Evaporationsneigung der bifunktionellen AO

Im Folgenden werden die thermische Stabilität und Evaporationsneigung der neuen bifunktionellen AO evaluiert. Die thermische Stabilität der hergestellten, potenziellen, multifunktionellen Antioxidantien bestimmt maßgeblich deren späteres Einsatz- und Anwendungsgebiet. Für die Einarbeitung in die Polymermatrix durch Extrusion sowie die spätere Zugprüfkörperherstellung durch Spritzguss müssen die neuen Antioxidantien weiterhin einer Abbautemperatur von mindestens 250 °C standhalten.

Der thermische Abbau der Stabilisatoren **21-27** sowie des kommerziellen Standards AO-25 **V1** wurde durch TGA-Analyse bestimmt. Tabelle 4-8 sowie Tabelle 4-9 geben die Abbautemperaturen der synthetisierten AO sowie kommerzieller Standards unter N<sub>2</sub> und synthetischer Luft wieder.

**Tabelle 4-8:** TGA-Daten der neuen bifunktionellen AO sowie des kommerziellen Standards unter N<sub>2</sub>, T<sub>5/10 %</sub>: Temperatur bei 5 bzw. 10 % Massenverlust, T<sub>max</sub>: Temperatur bei der maximalen Massenverlustrate.

Stabilisator	M g mol <sup>-1</sup>	T <sub>5%</sub> °C	T <sub>10%</sub> °C	T <sub>max</sub> °C	Rückstand <sup>1)</sup> %
<i>N<sub>2</sub></i>					
AO-25 <b>V1</b>	643	333	345	374	2,2
STY1S1Ph <b>21</b>	443	294	313	359	0,9
TVC3S3Ph <b>22</b>	1178	320	331	363	1,3
DAP2S2Ph <b>23</b>	923	312	326	361	1,9
TAIC3S3Ph <b>24</b>	1265	342	352	381	3,3
TAC3S3Ph <b>25</b>	1265	326	337	360	3,6
TMAIC3S3Ph <b>26</b>	1307	320	342	387	2,4
TAOE4S4Ph <b>27</b>	1608	320	333	365	2,5

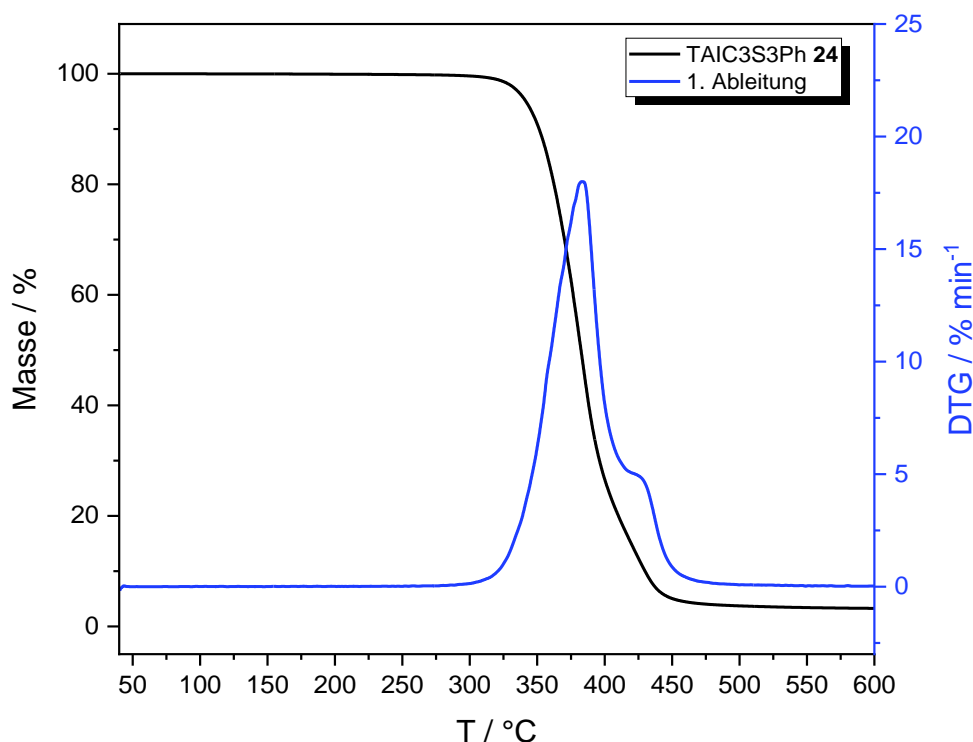
<sup>1)</sup> bei 600 °C

**Tabelle 4-9:** TGA-Daten der neuen bifunktionellen AO sowie des kommerziellen Standards unter synthetischer Luft, T<sub>5/10</sub> %: Temperatur bei 5 bzw. 10 % Massenverlust, T<sub>max</sub>: Temperatur bei der maximalen Massenverlustrate.

Stabilisator	M <i>g mol<sup>-1</sup></i>	T <sub>5%</sub> °C	T <sub>10%</sub> °C	T <sub>max</sub> °C	Rückstand <sup>1)</sup> %
Luft					
AO-25 V1	643	324	338	377	0,6
DAP2S2Ph 23	923	312	325	358	0,7
TAIC3S3Ph 24	1265	337	349	386	1,8
TAC3S3Ph 25	1265	315	328	360	1,6
TMAIC3S3Ph 26	1307	311	334	380	1,1
TAOE4S4Ph 27	1608	315	329	363	0,4

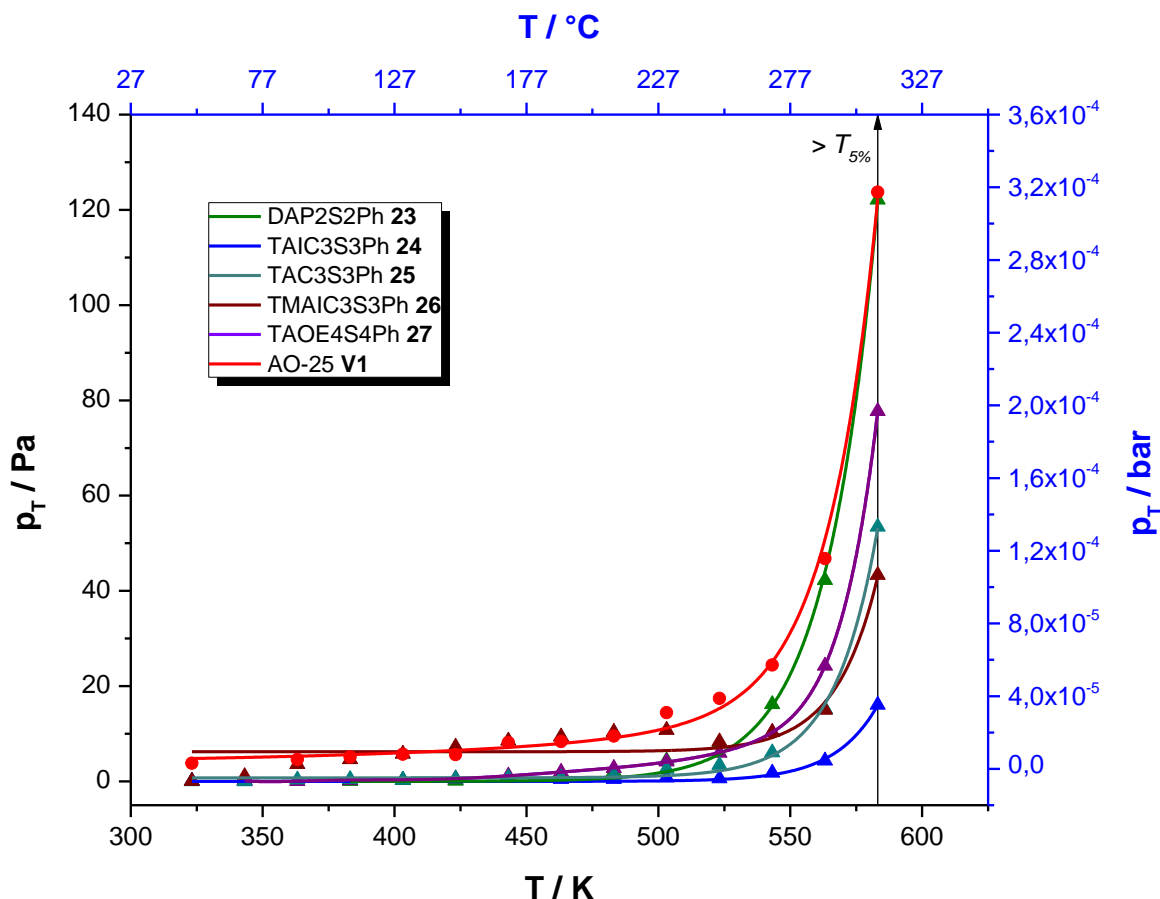
<sup>1)</sup> bei 600 °C

Alle neuen Stabilisatoren weisen zunächst eine für T<sub>5</sub> % relevante, ausreichende thermische Beständigkeit für den Extrusions-/Spritzgussprozess auf. Die Abbautemperaturen unter N<sub>2</sub> liegen dabei in Höhe des kommerziellen Standards V1. Für die ausgewählten Verbindungen, die zur Einarbeitung herangezogen werden, wurden weiterhin TGA-Messungen unter synthetischer Luft durchgeführt, um realere Anwendungsbedingungen zu simulieren. Dabei zeigten die Messungen unter Luft ähnlich hohe Zersetzungstemperaturen wie die unter Inertgasatmosphäre. Stabilisator TAIC3S3Ph 24 weist die höchste Zersetzungstemperatur auf. Bei Betrachtung der DTG-Kurven durch die 1. Ableitung der TGA-Kurve ist bei den trimeren Stabilisatoren 24-26 eine nachgelagerte Schulter erkennbar, die bei 24 besonders stark ausgeprägt ist und einen zweistufigen Zerfall indiziert (Abbildung 4-10). Die nachgelagerte Schulter lässt sich dem finalen Zerfall des trifunktionalen Triazin-Kerns der Moleküle zuordnen. So weist das strukturell am nächsten liegende AO-25 V1 ohne diesen trifunktionalen Kern nur eine Abbaustufe im gleichen Temperaturbereich auf (AO-25 V1: T<sub>max</sub> = 374 °C) auf.



**Abbildung 4-10:** TGA- und DTG-Kurve von TAIC3S3Ph **24**, gemessen unter  $\text{N}_2$  (Aufheizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ ).

Im Hinblick auf die niedrigen Schmelztemperaturen der neuen AO (vgl. Tabelle 4-2, S. 68), die überwiegend hoch-viskos und glasartig vorliegen, erscheinen die relativ hohen Zersetzungstemperaturen ausgewählter Verbindungen für die spätere thermo-oxidative Evaluierung zunächst überraschend. Flüssige Verbindungen neigen aufgrund ihres ungeordneten Zustands dazu, bei Energiezufuhr bevorzugt aus der kondensierten Phase (Flüssigkeit/Feststoff) in die Gasphase über zu gehen. Die Volatilität von Stabilisatoren wird neben ihrer Kompatibilität mit dem Polymer üblicherweise durch hohe Molekulargewichte reduziert.<sup>[191 S. 53]</sup> Aus den unter  $\text{N}_2$  gemessenen TGA-Kurven ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ) wurden demnach die Dampfdrücke ausgewählter Verbindungen unterhalb ihrer Zersetzungstemperaturen zwischen  $50 ^\circ\text{C}$  und  $310 ^\circ\text{C}$  bestimmt (Abbildung 4-11). Zuvor wurde das Gerät mit Benzoesäure als Standard kalibriert, um die gerätespezifischen Parameter zu erhalten (Kalibrierung s. Abschnitt 7.4, S. 163), mit deren Hilfe die Dampfdrücke über die LANGMUIR-Gleichung der freien Verdampfung berechnet wurden (Theorie s. Abschnitt 2.9.4, S. 41).



**Abbildung 4-11:** Dampfdrücke der Stabilisatoren in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 50 °C und 310 °C.

Wie in Abbildung 4-11 ersichtlich, verfügen die Verbindungen unterhalb ihrer Zersetzungstemperaturen über äußerst geringe Dampfdrücke bis zu  $10^{-5}$  bar, sodass diese These nicht bestätigt wurde. Der im Verhältnis niedermolekulare Standard AO-25 V1 zeigt jedoch ebenfalls eine hohe thermische Stabilität  $T_{5\%} > 300$  °C sowie eine geringe Evaporationsneigung. Entsprechend ist nicht nur das hohe Molekulargewicht allein für eine geringe Flüchtigkeit der Stabilisatoren verantwortlich. Es lassen sich weiterhin lange Alkylketten und insbesondere auch aromatische Strukturen schwerer als kurzkettenige Aliphaten thermisch in die Gasphase überführen. Durch die aus dem Metilox **20a** resultierenden aromatischen Einheiten in den Verbindungen können entsprechend intermolekulare Wechselwirkungen wie u. a.  $\pi$ - $\pi$ -Stacking auftreten und so die hohen TGA-Werte und geringen Volatilitäten auslösen. Im Hinblick auf REACH werden die neuen AO der Anforderung einer geringen Flüchtigkeit gerecht.

### Fazit

An dieser Stelle gilt es festzuhalten, dass die neuen AO unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur nicht volatil vorliegen, was durch ihr hohes Molekulargewicht bedingt ist.

---

Die TGA/DTG-Daten unter Luftsauerstoff weichen nur geringfügig von den unter N<sub>2</sub> gemessenen Daten ab. Eine ausreichende Stabilität unter anwendungsnahen Bedingungen konnte somit ebenfalls bestätigt werden. In den trimeren Triazin-Derivaten konnte in der TGA-Kurve eine Schulterbildung um 400–450 °C beobachtet werden, die auf eine hohe thermische Stabilität des Kerns schließen lässt.

### 4.3. Effektivitätsbetrachtung in PP während thermo-oxidativer Alterung

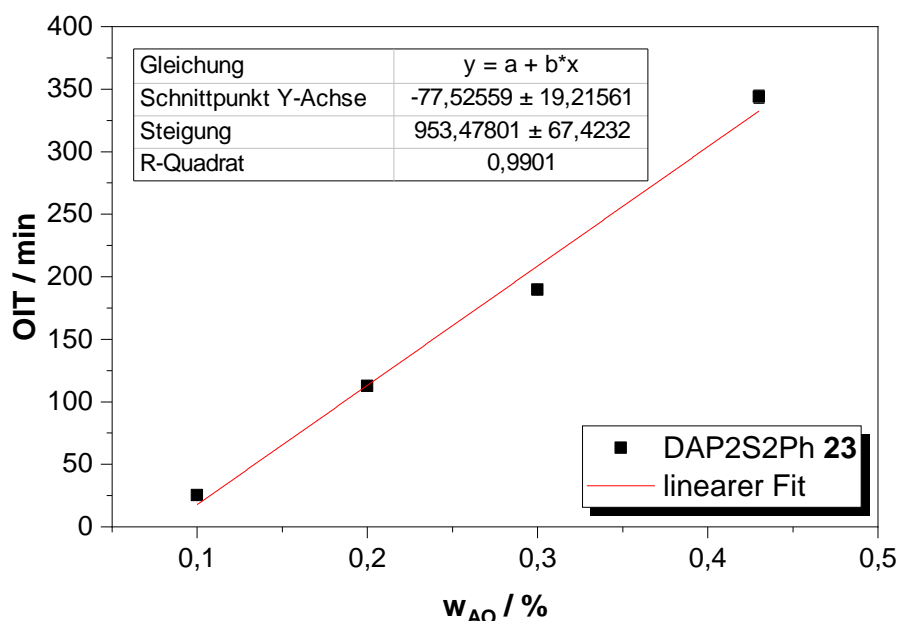
#### 4.3.1. Ermittlung der Oxidationsinduktionszeiten (OIT)

##### 4.3.1.1. Einfluss der Stabilisatorkonzentration

Die OIT eines mit primären AO stabilisierten Polymers ist – in bestimmten Konzentrationsgrenzen – proportional zur Stabilisatorkonzentration und beschreibt ein Maß für den Stabilisierungszustand eines Polymers.<sup>[192, 193]</sup> Insbesondere bei hochmolekularen AO, die nicht flüchtig sind, eignet sich nach EHRENSTEIN und PONGRATZ die OIT zur Bewertung des Reststabilisatorgehalts in Polymeren.<sup>[19]</sup> PAUQUET ET AL. fanden zwischen der OIT und der Phenolkonzentration in Polyolefinen einen linearen Zusammenhang, wiesen aber gleichzeitig auf die Grenzen der DSC-Messung hin (Auswahl):<sup>[24 S. 38-39, 194]</sup>

- Beschränkung der Linearität von OIT und Stabilisatorkonzentration auf phenolische Stabilisatorsysteme.
- Sekundäre AO steigern den OIT-Wert, leisten aber keinen Beitrag zur thermo-oxidativen Langzeit-Beständigkeit.
- Bei gleicher Konzentration und gleichem Polymer zeigen verschiedene phenolische AO unterschiedliche OIT-Werte.
- Es müssen Kalibrierungskurven für jedes Polymer/AO-System erstellt werden.

Abbildung 4-12 illustriert beispielhaft die statische OIT (220 °C) in Abhängigkeit von der Stabilisatorkonzentration (Gew.-%) nach Extrusion in PP für den mit Stabilisator DAP2S2Ph **23** additvierten Compound.



**Abbildung 4-12:** Abhängigkeit der relativen OIT (220 °C) im Verhältnis zur Konzentration (gew.-%), beispielhaft für DAP2S2Ph 23.

Die konzentrationsabhängigen OIT-Werte der weiteren, näher betrachteten Stabilisatoren befinden sich tabellarisch im Anhang. Für die betrachteten Konzentrationen bis zu  $w_{AO} = 0,4\%$  folgt die OIT der neuen Stabilisatoren einem linearen Verhalten. Die Linearität der OIT ist dabei nach Arbeiten von PAUQUET ET AL. insbesondere für mit phenolischen Stabilisatoren additivierte Polyolefinsysteme bekannt.<sup>[194]</sup> Sekundäre AO leisten nach ihren Angaben zunächst keinen Beitrag zur thermischen Langzeit-Stabilität, obwohl sie den OIT-Wert erhöhen können. Ein linearer Zusammenhang zwischen der OIT und der Konzentration eines AO wurde jedoch auch für kombinatorische Stabilisatorsysteme, bestehend aus primärem und sekundärem AO, beobachtet.<sup>[195, 196]</sup> Tabelle 4-10 gibt die Steigungen und Korrelationskoeffizienten der näher betrachteten neuen Stabilisatoren tabellarisch wieder.

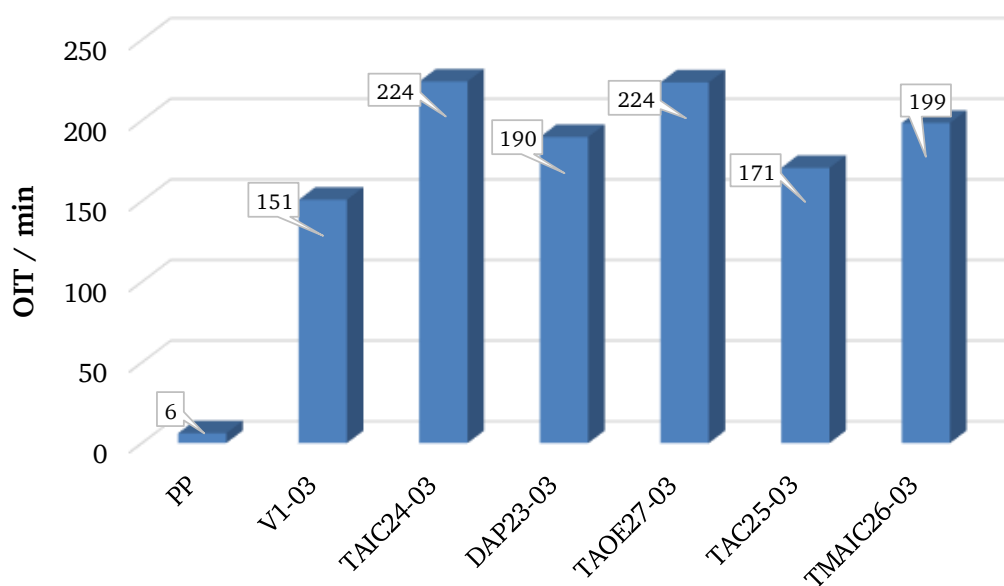
**Tabelle 4-10:** Regressionsgleichungen und Korrelationskoeffizienten der Abhängigkeit OIT-/Konzentration in PP.

Stabilisator	Regressionsgleichung	R <sup>2</sup>
DAP2S2Ph 23	$y = 953,47801x - 77,52559$	0,99010
TAIC3S3Ph 24	$y = 869,65321x - 59,89167$	0,98107
TAC3S3Ph 25	$y = 747,865x - 64,7325$	0,98885
TMAIC3S3Ph 26	$y = 1229,725x - 139,1925$	0,94905
TAOE4S4Ph 27	$y = 1167,47156x - 102,22935$	0,97009
AO-25 V1	$y = 425,715x - 8,025$	0,96267

Die Korrelation der OIT in Abhängigkeit der Massenkonzentration der Stabilisatoren in PP konnte durch die jeweiligen Kalibriergeraden bestätigt werden (s. auch FTIR-Kalibrierung, Abschnitt 7.7, S. 166). Weiterhin konnten die homogene Verteilung wie auch die korrekte Einarbeitung der gewünschten Stabilisatorkonzentrationen im Polymer reproduzierbar gewährleistet werden.

#### 4.3.1.2. Stabilisatoreffektivität vor der Alterung

Die Stabilisierungsaktivität der AO wurde zunächst durch statische OIT-Messung evaluiert. Die Compound-Zusammensetzungen mit Bezeichnung sind dem Experimentalteil zu entnehmen (Abschnitt 7.3.1, S. 161). Abbildung 4-13 gibt die erhaltenen OIT-Werte (Mittelwert aus Doppelbestimmung, gemessen bei 220 °C) der Compounds mit den neuen Stabilisatoren sowie dem kommerziellen Standard **V1** für  $w = 0,3 \%$  nach der Compoundierung vergleichend wieder.



**Abbildung 4-13:** OIT-Werte (220 °C) nach der Compoundierung für  $w = 0,3 \%$  AO.

Die ermittelten OIT-Werte sind dabei eine Funktion der (Mess-)Temperatur, wodurch die Werte nur bei identischer Messtemperatur vergleichend betrachtet werden können. Gegenüber dem unstabilisierten PP (*blank*) zeigen alle AO eine signifikant hohe Wirksamkeit in der Oxidationsinhibierung des Polymers. Gegenüber dem strukturell am nächsten liegenden kommerziellen Standard **V1** konnte eine Steigerung der OIT um einen Zeitfaktor von mindestens 1,2 (TAC25-03) und bestens 1,5 (TAIC24-03) erreicht werden. Offensichtlich führt der hohe Sulfidgehalt der synthetisierten AO nach Betrachtung der OIT-Ergebnisse bereits vor der Alterung

zu einer verbesserten Performance der Stabilisatoren. Diese Beobachtung korreliert mit Ergebnissen von PAUQUET ET AL.<sup>[194]</sup>

Es ist zu jedoch beachten, dass die für  $w_{AO} = 0,3\%$  molare Anzahl an funktionellen Phenol-Gruppen der neuen AO im Compound im Vergleich zum Standard **V1** geringer ist, da sie insgesamt über höhere Molmassen verfügen (Tabelle 4-11). Dennoch zeigen die neuen AO eine höhere OIT und somit zunächst eine bessere Stabilisierungseigenschaft im Vergleich zum Standard **V1**, obwohl die funktionelle Phenol-Einheit vergleichend gesehen im Unterschuss vorliegt. Für jeweils  $w_{AO} = 0,3\%$  liegt hingegen die sulfidische Einheit der neuen Stabilisatoren im Vergleich zu **V1** im Überschuss vor. Für eine weitere Evaluierung der AO wurde folglich die molare Konzentration an Schwefel (*S-molar*) sowie gehindertem Phenol (*Ph-molar*) im Vergleich zu  $w_{AO} = 0,3\%$  **V1** untersucht. Hierzu erfolgte die Umrechnung der äquimolaren AO-Menge in die entsprechenden Massenprozente mit anschließender Compoundierung in PP für drei ausgewählte Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl funktioneller Gruppen (Tabelle 4-11, Spalte *Compound*). Tabelle 4-12 enthält die gemittelten OIT-Werte (220 °C) der AO in PP aus Doppelbestimmungen.

**Tabelle 4-11:** Molekulargewichte sowie molare Anteile funktioneller Gruppen der neuen AO sowie des kommerziellen Standards AO-25 **V1**.

Stabilisator	Anteile funktioneller Gruppen				Compound	
	M $g\ mol^{-1}$	Schwefel:Phenol	X <sub>Schwefel</sub> %	X <sub>Phenol</sub> %	W <sub>S-molar</sub> %	W <sub>Ph-molar</sub> %
AO-25 <b>V1</b>	642,96	1:2	4,99	5,29	0,3	
DAP2S2Ph <b>23</b>	923,27	1:1	6,94	3,68	0,22	0,43
TAIC3S3Ph <b>24</b>	1264,79		7,60	4,03	0,20	0,39
TAOE4S4Ph <b>27</b>	1608,35		7,97	4,23	0,19	0,38
TMAIC3S3Ph <b>26</b>	1306,87		7,36	3,90	—	
TAC3S3Ph <b>25</b>	1264,79		7,60	4,03	—	



**Tabelle 4-12:** Gemittelte OIT-Werte (230 °C) aus Doppelbestimmungen in PP für jeweils  $w_{AO} = 0,3 \%$  sowie umgerechnet auf molare Anteile Schwefel/Phenol im Vergleich zu  $w = 0,3 \%$  Standard AO-25 **V1**.

Compound PP	OIT <i>min</i>
PP	$4 \pm 0$
DAP23-03	$60 \pm 4,5$
DAP23-S	$35 \pm 0,6$
DAP23-Ph	$111 \pm 1,9$
TAIC24-03	$69 \pm 4,2$
TAIC24-S	$23 \pm 1,0$
TAIC24-Ph	$108 \pm 4,7$
TAOE27-03	$53 \pm 1,1$
TAOE27-S	$27 \pm 3,4$
TAOE27-Ph	$103 \pm 0,6$
TAC25-03	$49 \pm 3,1$
TMAIC26-3	$46 \pm 1,5$
V1-03	$60 \pm 3,5$

Der Schwefel-molare Anteil der Compounds, umgerechnet auf  $w_{AO} = 0,3 \%$  Standard AO-25 **V1**, weist zunächst niedrigere OIT-Werte auf als der Standard-Compound V1-03. Diese Beobachtung verwundert nicht, da insbesondere sekundäre AO wie Thiosynergisten in der OIT im ungealterten Material nahezu nicht erfasst werden,<sup>[19 S. 156]</sup> da sich die Hydroperoxide erst langsam ausbilden. Entsprechend liegen weiterhin für die S-molaren Compounds die phenolischen und hauptsächlich in der OIT detektierbaren Einheiten vor der Alterung im Unterschuss vor. Folglich ist auch eine niedrigere OIT der S-molaren Compounds im Vergleich zum  $w = 0,3 \%$  AO-25 **V1** enthaltenen Standard-Compound V1-03 zu erwarten gewesen. Im Vergleich der äquimolaren Phenolmenge zum Standard V1-03 lassen die neuen AO im Umkehrschluss eine Verbesserung der OIT um den Faktor 1,7–1,9 (230 °C Messtemperatur) erkennen. An dieser Stelle scheint der hohe Sulfidgehalt der neuen AO doch einen geringen positiven Einfluss vor der Alterung in der Kurzzeitmessung durch OIT auszuüben, da die OIT-Ergebnisse der Ph-molaren Compounds weit über dem Standard V1-03 liegen. Insbesondere für das AO DAP2S2Ph **23** zeigt sich der Einfluss des vergleichend gesehen hohen Sulfidgehalts im Molekül durch die höchste OIT von  $OIT_{DAP23-Ph} = 111 \text{ min}$ . Die trimeren Derivate **25** und **26** von Stabilisator **24** offenbaren in den Compounds TAC25-03 bzw. TMAIC26-03 überraschend eine weitaus schlechtere Performance durch OIT-Messung als TAIC24-03. Ein Einfluss der Grundstruktur (Kern) der Verbindungen auf ihre Performance wird speziell im Vergleich von  $w_{AO} = 0,3 \%$  TAIC24-03 und TAC25-03

---

ersichtlich, da beide AO-Moleküle in den Compounds als Konstitutionsisomere über exakt gleiche Molmassen und Anteile funktioneller Gruppen verfügen.

### Fazit

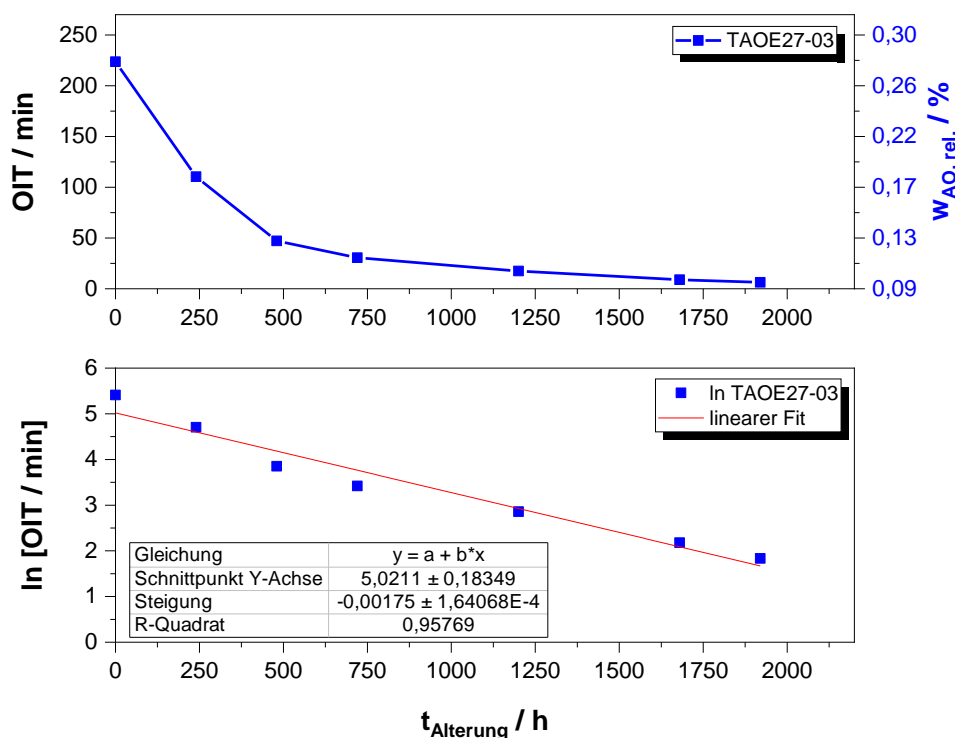
Für eine erste qualitative Bewertung der möglichen AO-Performance der synthetisierten Verbindungen sind die neuen AO entsprechend zielführend. Allerdings wird eine direkte Korrelation zwischen OIT-Analyse und thermischer Langzeit-Beständigkeit von diversen Autoren in Frage gestellt.<sup>[19 S. 157-158, 156, 194, 197]</sup> Zum einen ist die OIT von der Temperatur abhängig, zum anderen wird die Messung in der Schmelze durchgeführt. Hierdurch können die Alterungsvorgänge, deren Kinetiken sowie die Löslichkeit der AO im Polymer stark von einer realen Alterung unter niedrigeren Temperaturen abweichen.<sup>[198, 199]</sup> Die OIT dient demnach zunächst als rein qualitativer Indikator für die mögliche AO-Performance und lässt keine Rückschlüsse über die spätere reale Lebensdauer des additvierten Polymers bei seiner Anwendungstemperatur zu. Demzufolge wurde die OIT weiterhin kontinuierlich über die Zeit der Alterung gemessen, um den Reststabilisatorgehalt sowie die Abbaurate im Verlauf der Alterung bestimmen zu können. Kalibrierungskurven der Stabilisatoren zeigten im betrachteten Konzentrationsbereich einen linearen Zusammenhang zwischen ihrer OIT und der Stabilisatorkonzentration.

#### 4.3.1.3. Ermittlung der Stabilisatorabbauraten während der Alterung (150 °C)

Über die kontinuierliche OIT-Messung während der Alterung wird auch der Einfluss der Sulfid-Gruppen offensichtlicher, da sich die Hydroperoxide im PP erst langsam im Laufe der Alterung bilden und entsprechend über die Sulfid-Oxidation neutralisiert werden. Aufgrund der Linearität von OIT und Stabilisator-Konzentration im Bereich  $w_{AO} = 0,1\text{--}0,4\%$  sowie aus Gründen der Datenübersichtlichkeit wurde für die weitere OIT-Betrachtung während der Alterung eine Konzentration von  $w_{AO} = 0,3\%$  gewählt.

Aus den OIT-Zeiten (220 °C Messtemperatur) während der Alterung wurden die AO-Abbauraten bestimmt (s. Abschnitt 2.9.1, S. 37). Durch die Wahl der Stabilisatorkonzentration von  $w_{AO} = 0,3\%$  kann die Effizienzbeurteilung der neuen AO über eine längere Zeitspanne von bis zu 2160 h betrachtet werden. Schema 4-10 veranschaulicht beispielhaft für TAOE27-03 den Verlauf der OIT (220 °C) während der thermo-oxidativen Alterung (150 °C) unter Angabe der mittels Regressionsgleichung (Tabelle 4-10) berechneten relativen Massenanteile ( $w_{AO,rel.}$ ) sowie die logarithmische Auftragung zur Bestimmung der Abbaurate  $s$  aus der Steigung.

Alle weiteren Schemata des OIT-Verlaufs und der Abbauraten der entsprechenden AO befinden sich im Anhang. Tabelle 4-13 gibt die erhaltenen Abbauraten der synthetisierten AO unter Angabe der Korrelationskoeffizienten im Vergleich zum Standard **V1** zusammengefasst wieder.



**Schema 4-10:** Verlauf der OIT (220 °C) für den Compound TAOE27-03 während der Alterung mit Bestimmung der Abbauraten für Stabilisator TAOE4S4Ph **27**.

**Tabelle 4-13:** Ermittelte Abbauraten mit Korrelationskoeffizienten aus den OIT-Daten während der Alterung (150 °C).

Compound	$s / \text{h}^{-1}$	$R^2$
V1-03	0,00223	0,9692
TAIC24-03	0,00136	0,9030
DAP23-03	0,00214	0,8754
TAOE27-03	0,00175	0,9577
TAC25-03	0,00153	0,9008
TMAIC26-03	0,00164	0,9293

Die konzentrationsunabhängigen Abbauraten spiegeln die OIT-Analyse über die Alterung wider. Der Stabilisator auf Triazin-Basis TAIC3S3Ph **24** zeigt demnach die langsamste Abbauraten. Dieses Verhalten überrascht zunächst, da der Stabilisator TAOE4S4Ph **27** nicht nur das höhere Molekulargewicht, sondern auch die höhere Funktionalität an effektiven Gruppen im Molekül aufweist.

---

Der Einfluss der Molekularstruktur scheint folglich einen signifikanten Einfluss auf die AO-Performance in der Langzeit-Anwendung auszuüben. Ein Einfluss der Struktur konnte u. a. auch von WANG ET AL. mit einer strukturell sehr ähnlichen Verbindung beobachtet werden (s. Seite 34).<sup>[116]</sup> Bei ihrem hochmolekularen AO übte die Anordnung des Schwefels in 4-Position einen negativen Einfluss auf die Radikal-Inhibierung aus. Struktur **24** hingegen trägt das Schwefel-Atom in ausreichendem Abstand zum aromatischen System, wodurch dieser Effekt ausgeschlossen werden kann. Weiterhin ist der strukturelle Aufbau der funktionellen Gruppen bzw. Seitenketten über alle neuen AO identisch, lediglich der ehemals ungesättigte Molekül-Kern der oligomeren Verbindungen unterscheidet sich. Die beiden Derivate des in Vorversuchen als effektiv bewerteten Stabilisators TAIC3S3Ph **24** auf Basis von TAC (Stabilisator **25**) und TMAIC (Stabilisator **26**) zeigen ebenso geringe Abbauraten. Strukturell betrachtet scheinen die trimeren AO eine besonders günstige Konstellation für die Radikal-inhibierende Effektivität im Polymer aufzuweisen. Mögliche Einflüsse des molekularen Designs werden in Abschnitt 4.7 näher betrachtet.

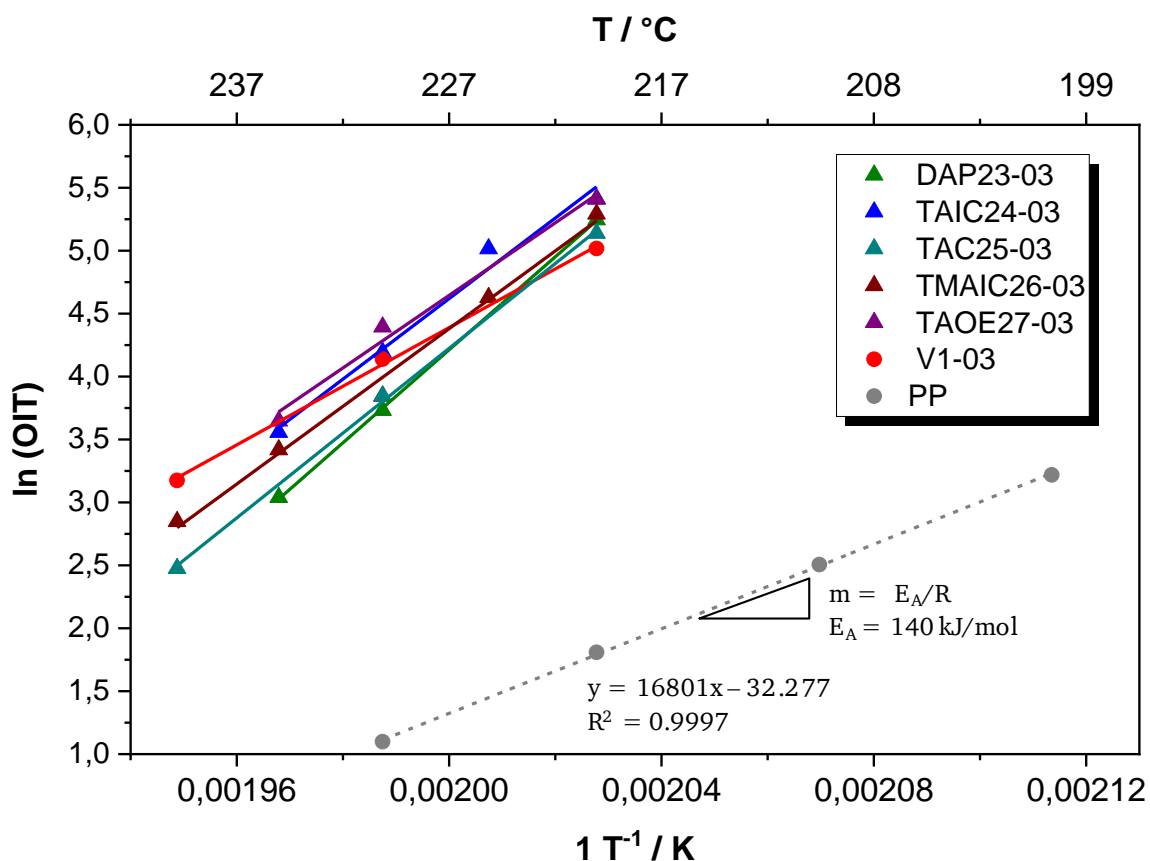
#### 4.3.1.4. Ermittlung der Aktivierungsenergien aus den OIT-Werten in PP

Über die OIT lässt sich im Rahmen des Autoxidationszyklus des Polymers über die Induktionsperiode die Aktivierungsenergie  $E_A$  ermitteln (s. Abschnitt 2.9.1, S. 37). Die Ermittlung der  $E_A$  erlaubt dabei eine weitere Bewertung der Stabilisatoreffizienz in Abhängigkeit der (Mess-)Temperatur.

In der Anfangsphase der Oxidation von Polymeren wird die Kettenreaktion durch die AO unterdrückt. Dieses Stadium definiert die Induktionszeit, die dem Verbrauch und folglich der Effizienz des jeweiligen AO entspricht. Die  $E_A$  wird nach DING ET AL. durch Faktoren wie die Polymerzusammensetzung, den zugesetzten Stabilisator und die Polymermorphologie beeinflusst.<sup>[200 S. 170]</sup> In den Versuchen dieser Arbeit wird lediglich der entsprechende Stabilisator variiert. Entsprechend lässt sich die AO-Effizienz im gleichbleibenden Polymersystem gut durch die  $E_A$  evaluieren. Die zugrundeliegenden chemischen Reaktionen der Induktionsperiode basieren auf der Ausbildung von Alkyl-Radikalen und Hydroperoxiden (s. Abschnitt 2.2 bzw. 2.9.1). Darüber hinaus gründen sie auf den bekannten Reaktionskaskaden der primären und sekundären AO-Funktionen (s. Abschnitt 2.5.1 bzw. 2.5.2). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist jedoch auf den AO-Verbrauch während der Induktionsperiode limitiert, wodurch es sich um eine Reaktion pseudo erster Ordnung handelt (s. Abschnitt 2.9.1, S. 37).<sup>[133]</sup>

Eine lange Induktionsperiode geht mit einem langsamen Stabilisatorverbrauch und einer hohen  $E_A$  bzw. AO-Effizienz einher.<sup>[201, 202]</sup>

Abbildung 4-14 gibt beispielhaft die Korrelation zwischen dem natürlichen Logarithmus der Induktionsperioden und den OIT-Messtemperaturen für die ungealterten Proben wieder. Die OITs wurden zwischen 190 °C und 240 °C gemessen, die Aktivierungsenergien  $E_A$  wurden jeweils für  $w_{AO} = 0,3 \%$  bestimmt.



**Abbildung 4-14:** Bestimmung der Aktivierungsenergien  $E_A$  aus der Steigung von  $\ln(OIT)$  gegen  $1/T$  für die ungealterten Proben.

Tabelle 4-14 enthält die OITs zur Bestimmung der Aktivierungsenergien  $E_A$  aus den Steigungen (Abbildung 4-14) beispielhaft für die ungealterten Proben. Die Aktivierungsenergien  $E_A$  der ungealterten Granulate korrelieren dabei mit den vorigen OIT-Ergebnissen. Im betrachteten Temperaturfenster von 190 °C bis 240 °C folgt die OIT einem linearen Verhalten. Diese Eigenschaft bleibt auch über die Alterung von bis zu 90 Tagen/2160 h (Compound TAIC24-03) bestehen (Tabelle 4-15).

**Tabelle 4-14:** OIT-Werte der ungealterten Granulat-Proben zur beispielhaften Bestimmung der Aktivierungsenergien  $E_A$ .

PP-Compound	OIT / min							$E_A$ $kJ\ mol^{-1}$	$R^2$
	T / °C								
	200	210	220	225	230	235	240		
PP	25,00	12,26	6,10	–	–	–	–	140	0,9997
V1-03	–	–	150,90	–	62,67	–	23,91	194	0,9986
TAIC24-03	–	–	224,21	150,69	66,22	35,06	–	266	0,9826
DAP23-03	–	–	189,76	–	60,43	41,71	20,92	226	0,9929
TAOE27-03	–	–	223,65	–	80,96	38,34	–	240	0,9880
TAC25-03	–	–	170,58	–	46,82	–	11,89	280	0,9992
TMAIC26-03	–	–	198,53	102,44	46,73	30,53	17,27	258	0,9996

**Tabelle 4-15:** Ermittelte Aktivierungsenergien im Verlauf der Alterung (150 °C), bestimmt durch OIT-Analyse (200–240 °C).

Compound	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$				
	$t_{\text{Alterung}} / h$				
	0	1200	1680	1920	2160
PP	140	/	/	/	/
V1-03	194	179	110	/	/
TAIC24-03	266	234	216	177	145
DAP23-03	226	183	141	/	/
TAOE27-03	240	215	194	159	115
TAC25-03	280	221	168	151	/
TMAIC26-03	258	247	154	138	/

Die Induktionszeiten weisen einen linearen Verlauf mit der Messtemperatur auf. Diese Beobachtung festigt die Annahme, dass die Stabilisatoren zumindest in dem über die OIT erfassbaren Temperaturbereich keine spontanen Entmischungs- oder Verflüchtigungserscheinungen zeigen. Die Stabilisatoren bauen demnach über die Alterung kontinuierlich im Rahmen des Autoxidationsmechanismus ab, bis das Polymer mit dem Ende der Induktionsperiode vollständig geschädigt wird.

Die geringste  $E_A$  zeigt erwartungsgemäß die unstabilisierte Blindprobe ( $140 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Mit dem Zusatz an AO nimmt die Induktionsperiode und folglich die  $E_A$  der Compounds zu. Der Polymerabbau tritt entsprechend Tabelle 4-15 für den Compound DAP23-03 mit Stabilisator **23** bereits früher und kurz nach dem kommerziellen Standard V1-03 ein, während der trimere Stabilisator **24** das PP mit  $145 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 2160 h am längsten stabilisiert. Überraschenderweise vermag das trimere Derivat mit Stabilisator **25** das PP zunächst sehr gut zu stabilisieren, jedoch bricht die Oxidationsinhibierung bereits nach etwa 1200 h signifikant ein.

---

Auch Stabilisator **26** mit seinen zusätzlichen Methylgruppen des Kern-Moleküls auf Basis von TMAIC lässt offensichtlich keinen Vorteil in der thermo-oxidativen Effizienz durch eine verbesserte Kompatibilisierung mit der PP-Matrix zu. Weiterhin erzielt Stabilisator **27** mit dem im Vergleich höchsten Molekulargewicht ( $1608 \text{ g mol}^{-1}$ ) und vier funktionellen Seitenarmen des Moleküls ein leicht schlechteres Ergebnis als der trimere Stabilisator **24**. Auch an dieser Stelle übt die Molekularstruktur einen großen Einfluss auf deren antioxidative Wirksamkeit aus. Ein signifikanter Einfluss des Molekulargewichts an sich ist indes nicht zu erkennen.

Eine Extrapolation auf weit niedrigere Temperaturen wie bspw. die Gebrauchstemperatur bei RT wird darüber hinaus zwar in der Literatur beschrieben, ist jedoch nicht zielführend.<sup>[203–205]</sup> Als Grund sind insbesondere unterschiedliche Kinetiken der Degradationsprozesse zu nennen, die signifikant von der Temperatur abhängen. Die Stabilisatoreffizienzbestimmung über die OIT allein ist daher nur als Anhaltspunkt zu verstehen und es bedarf weiterer Schlüssel-Analyseverfahren wie mechanischer oder rheologischer Kennwerte zur Beurteilung der PP-Stabilisierung durch das entsprechende AO.

#### 4.3.1.5. Bewertung der OIT-Analysen

Durch den Verbrauch des Stabilisators im Rahmen der Autoxidationsinhibierung eignet sich die OIT gut zur Effizienzbeurteilung neuer AO. Im Falle von bifunktionellen phenolischen AO mit Thioethern ist die Erfassung der OIT ohne ein anschließendes Alterungsverfahren jedoch überwiegend auf die Reaktivität der phenolischen Molekülgruppen beschränkt. Die Bildung abbaubedingter Hydroperoxide im Polymer findet erst langsam statt, sodass die OIT über den gesamten Zeitraum des Alterungsverfahrens bestimmt werden muss, um die Stabilisatorkonzentration im Verlauf der Alterung evaluieren zu können. Die OIT-Analysen betrachten dabei den generellen Abbaumechanismus der entsprechenden Polymer-Stabilisator-Mischung. Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt dieser komplexen Kettenreaktion bestimmt in diesem Fall nach DING ET AL. die Gesamtabbaurrate.<sup>[200 S. 170]</sup> Die Gesamtkinetik wird dabei durch eine einzige Reaktion, den AO-Verbrauch während der Induktionsperiode, kontrolliert.<sup>[133]</sup> Die Abbaurrate hängt somit von der stabilisierenden Effizienz des eingesetzten AO ab, da dieses maßgeblich durch die Eliminierung von freien Radikalen und gebildeten Hydroperoxiden in den Polymer-Abbauprozess eingreift und die Länge der Induktionsperiode bestimmt. Im betrachteten Temperaturfenster der möglichen OIT-Analysen von 190–240 °C zeigen die Stabilisatoren eine lineare Abhängigkeit zwischen OIT und Messtemperatur. Entsprechend können vergleichende OIT-Analysen nur bei gleichbleibender Messtemperatur betrachtet werden.

---

Neben der Betrachtung der AO-Abbauraten bei konstanter Messtemperatur konnte jedoch insbesondere die Bestimmung der Arrhenius-Aktivierungsenergie  $E_A$  als Funktion der (Mess-)Temperatur eine zuverlässige Evaluierung der neuen Stabilisatoren gewährleisten. Die  $E_A$  beschreibt die erforderliche Mindestenergie, um das Polymer zu oxidieren. Dabei steigt die  $E_A$  mit zunehmender AO-Effektivität und folglich der Expansion der Induktionsperiode an. Der Vorteil der  $E_A$ -Bestimmung liegt in der Messzeitverkürzung bei hochstabilisierten Compounds durch erhöhte Messtemperatur, während niederdosierte Compounds bereits direkt mit der Umschaltung von Inertgas auf Luftsauerstoff oxidieren würden. Die Schwierigkeit, alle Compounds bei einer Messtemperatur zu erfassen, und der daraus hohe Zeitaufwand lassen sich hierdurch umgehen bzw. vermeiden. Die erhaltenen Stabilitätswerte lassen sich jedoch nur ungenau auf reale Anwendungstemperaturen und Zeiten extrapolieren. Je höher die Temperaturdifferenz zwischen Kurzzeitalterung und Gebrauchstemperatur, desto ungenauer wird die Extrapolation auf Realtemperaturen.<sup>[36 S. 28-29]</sup> Eine Abschätzung der Stabilisatoreffizienz ist dennoch möglich und erlaubt einen ersten Eindruck über die reale Einsatz-Effizienz des entsprechenden Stabilisators. Entgegen den Erwartungen zeigte dabei der trimere Stabilisator **24** mit jeweils drei funktionellen Seitenketten (Phenol/Sulfid) eine bessere Performance als der tetramere Stabilisator **27** mit vier funktionellen Seitenketten. Nach Synthese zweier weiterer trimerer Derivate von **24** (Stabilisatoren **25** und **26**) konnte ebenso eine gute Effizienz der trimeren Stabilisatoren durch OIT-Analyse bestätigt werden, auch wenn diese leicht unter der Performance von **24** liegt.

#### 4.3.2. Ermittlung mechanischer und rheologischer Kennwerte

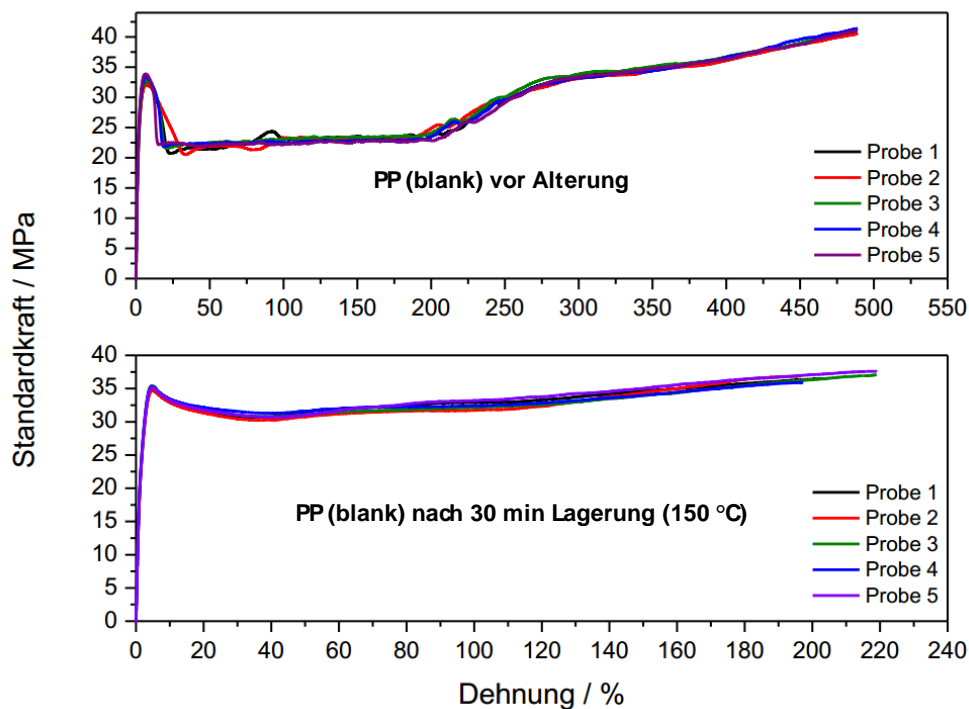
Im Folgenden wird eine Aussage über die Qualität der neuen Stabilisatoren anhand mechanischer und rheologischer Kennwerte der gealterten Compounds getroffen.

##### 4.3.2.1. Bestimmung der Bruchdehnung

Zur Bestimmung der mechanischen Ausgangswerte wurden die Zugprüfkörper zunächst für 30 Minuten bei 150 °C getempert. Die Vorbehandlung (*Annealing*) dient der Generierung von vergleichbaren Materialeigenschaften der Ausgangszugprüfkörper. Die Maßnahme folgte aus der Beobachtung, dass die Bruchdehnung während 150 °C Ofenlagerung signifikant von zunächst ~500 % innerhalb 30 min auf ~200 % abfällt und vorerst auf diesem Kennwert verharret, bevor sie durch den thermo-oxidativen Abbau sukzessive abnimmt. Der Effekt geht auf die hohe Lagertemperatur knapp unterhalb des PP-Schmelzpunktes (i-PP: ~165 °C)<sup>[24 S. 681]</sup> zurück. Hierbei kann es makroskopisch betrachtet zu Änderungen in der semikristallinen PP-Morphologie durch



physikalische Alterung kommen, die hauptsächlich in einer Nachkristallisation des polymorphen Materials resultiert.<sup>[206, 207]</sup> JONES ET AL. beschreiben darüber hinaus eine mögliche Umwandlung der instabilen hexagonalen  $\beta$ -Modifikation in die stabilere monokline  $\alpha$ -Modifikation bei 150 °C.<sup>[208]</sup> Abbildung 4-15 zeigt die Auswirkungen des Annealings auf die mechanischen Eigenschaften der PP-Zugprüfkörper.

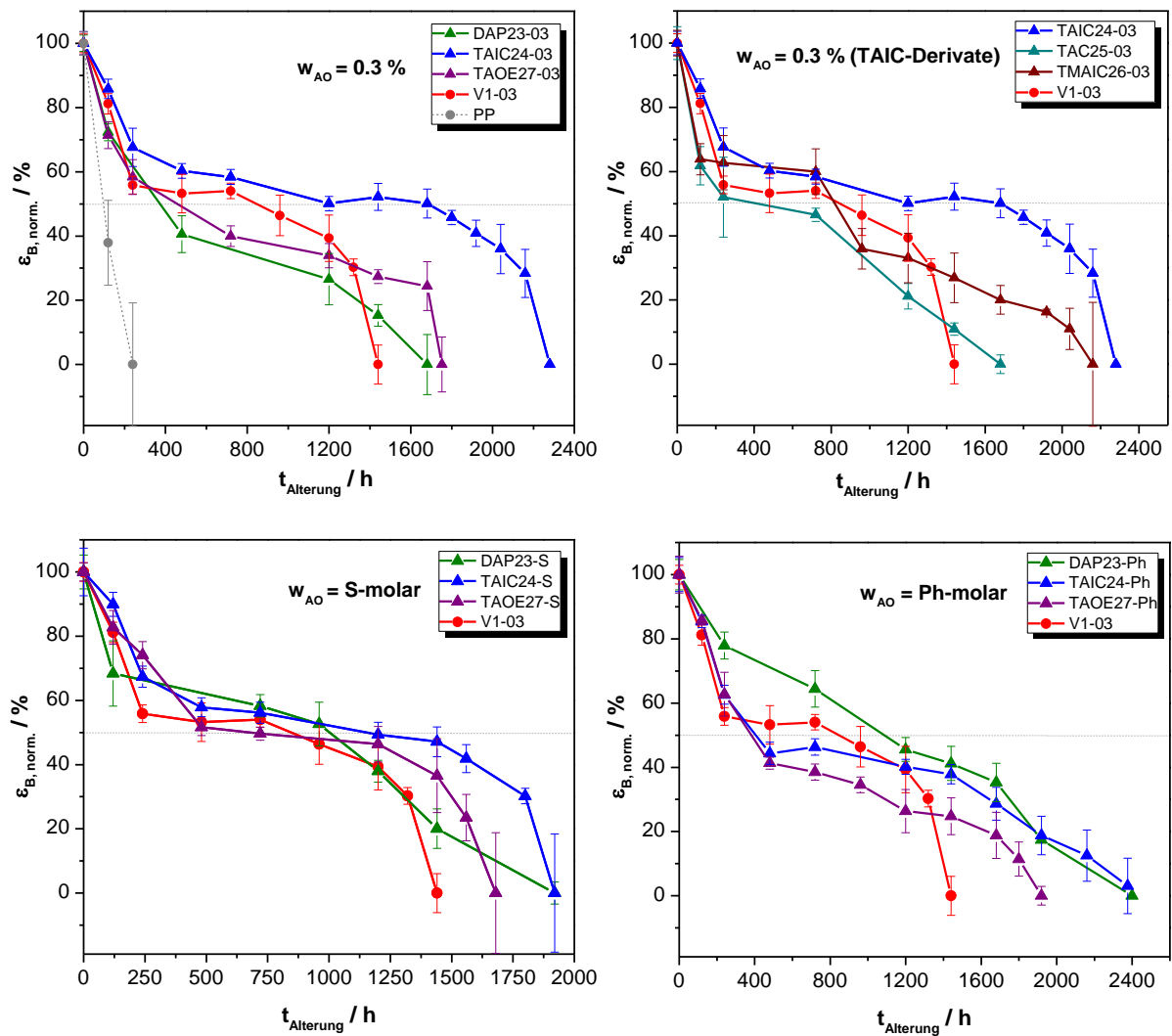


**Abbildung 4-15:** Zugdehnungsdiagramm von PP (Fünffachbestimmung, Zugprüfkörper Typ 5A) vor Alterung (oben) und nach 10 min. Lagerung bei 150 °C im Umluftofen (unten).

Thermoplaste beginnen unterhalb ihrer Streckgrenze zu fließen.<sup>[209 S. 226]</sup> Entsprechend wurden die Bruchdehnungen für einen objektiven Stabilisierungsvergleich auf 100 % Ausgangsdehnung normiert. Als Versagenskriterium der mechanischen Stabilisatoranalyse wird überwiegend der Wert bei > 50 % Restdehnung des Zugprüfkörpers verwendet.<sup>[35, 209 S. 226]</sup> Weiterhin erfolgt die Interpretation der Stabilisator-Performance über die maximale Alterungsdauer vor Eintritt der Probekörper-Versprödung. Abbildung 4-16 gibt die ermittelten und normierten Dehnungswerte im Verlauf der Alterung für unterschiedliche AO-Konzentrationen wieder. Die Original-Messwerte befinden sich tabellarisch zusammengefasst im Anhang.

Der Vergleich lässt für die  $w_{AO} = 0,3$  % additivierten Probekörper mit den neu entwickelten AO zunächst eine signifikante zeitliche Verbesserung im Erhalt der Bruchdehnung gegenüber der unadditivierten Probe (PP) sowie dem Standard V1-03 erkennen (Abbildung 4-16, links oben).

Der Erhalt der Materialeigenschaft korreliert dabei mit den OIT-Ergebnissen aus Abschnitt 4.3.1 und bestätigt insbesondere die außerordentliche Langzeit-Performance durch den Stabilisator TAIC3S3Ph **24** (Compound TAIC24-03). Die Performance des trimeren Stabilisators **24** spiegelt sich auch in seinen Derivaten **25** und **26** wider (Grafik rechts oben, TAC25-03 bzw. TMAIC26-03), wobei der mit zusätzlichen Methylgruppen ausgestattete Stabilisator **26** einen leicht steileren Verlust der Probekörper-Dehnungseigenschaften verursacht und nach 720 h rapide ab baut.



**Abbildung 4-16:** Bruchdehnungen im Verlauf der Alterung für  $w = 0,3 \%$  AO sowie die Schwefel- und Phenol-molaren Compounds.

---

Eine verbesserte Kompatibilisierung von Stabilisator **26** mit der PP-Matrix durch die Methylgruppen kann zu diesem Zeitpunkt nicht bestätigt werden. Die mit dem zweiten trimeren Derivat **25** additivierte Probe (Compound TAC25-03) offenbart überraschend ein weitaus schnelleres Versagen der Bruchdehnung gegenüber den mit den Derivaten **24** und **26** additivierten Compounds (Grafik rechts oben, TAIC-Derivate).

Der Molekularstruktureinfluss der Moleküle durch den Kern der trimeren Verbindungen übt auch bei Betrachtung der Bruchdehnung offensichtlich einen starken Einfluss auf die Stabilisierung der Matrix und damit die AO-Performance aus.

Der Vergleich der äquimolaren Schwefel-Anteile (bzgl.  $w_{AO} = 0,3\%$  **V1**) zeigt zunächst ein annähernd ähnliches Verhalten der additivierten Proben bis etwa 1000 h (Grafik links unten, S-molar). Danach wird der Einfluss des hohen Sulfid-Gehalts der neuen Stabilisatoren sichtbar. In Verbindung mit dem hohen Sulfidgehalt können die Hydroperoxide, die sich langsam gebildet haben, entsprechend schnell und effizient neutralisiert werden. Der hochmolekulare Stabilisator **27** (Compound TAOE27-S) lässt dabei in der Schwefel-molaren Compoundierung keinen außerordentlichen Vorteil in der PP-Stabilisierung gegenüber dem TAIC-Derivat **24** erkennen. Auch an dieser Stelle scheint die Effektivität der Hydroperoxid-Zersetzung mit dem Molekülkern in einem Zusammenhang zu stehen.

Ein äquimolarer Anteil an phenolischen Gruppen im Vergleich zum Standard **V1** zeigt auch hier wieder eine überlegene Langzeit-Stabilisierung mit dem trimeren Stabilisator **24**. Jedoch erfolgt der Abfall der Bruchdehnung auf 50 % Restdehnung bei den mit den neuen AO additivierten Compounds bis auf **23** weitaus schneller. Dies überrascht zunächst, da die mit **23** additivierten Compounds bisher die schlechtesten Retentionseigenschaften der Bruchdehnung für 0,3 % aufwiesen. Gleichwohl geht der phenolische Gewichtsanteil der Ph-molaren Verbindung unmittelbar mit dem Sulfidgehalt einher und liegt für den Compound mit Stabilisator **23** am höchsten (s. Tabelle 4-11, S. 87). Der Einfluss der offensichtlich einflussreichen Molekularstruktur auf die AO-Performance wird in Abschnitt 4.7 (Einfluss des molekularen Designs) näher betrachtet.

## Fazit

Die kleinen Zugprüfstäbe vom Typ 5A müssen vor der Alterung aufgrund der Ofentemperatur knapp unterhalb des PP-Schmelzpunktes getempert werden. Nur so lassen sich klar definierte Materialausgangswerte erreichen. Die Bruchdehnung zeigt dennoch anhand der Fehlerbalken relativ deutliche Schwankungen; sie dient ebenfalls als qualitatives Beurteilungsverfahren der AO-Performance. Für den Vergleich der AO-Stabilisierungseignung ist festzuhalten, dass der

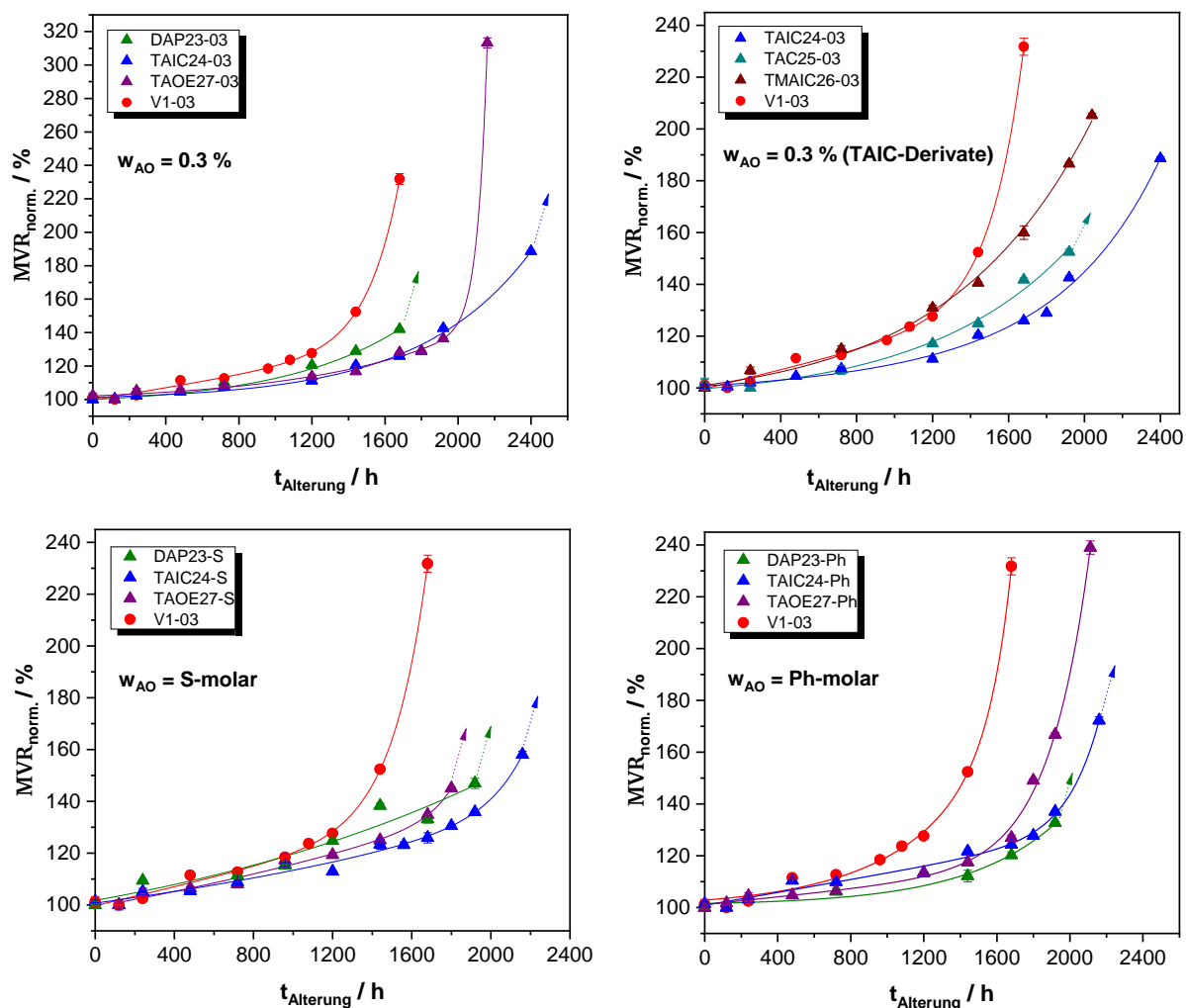
---

trimere Stabilisator **24** auf TAIC-Basis auch hier die beste Performance hinsichtlich der Materialstandzeit von bis zu 1680 h liefert. Das markante Versagenskriterium von 50 % Restdehnung wird für  $w_{A0} = 0,3$  % bereits relativ schnell bei etwa 400 h von DAP23-03 erreicht. Auch wenn dies noch innerhalb der DIN EN ISO 2578 liegt, scheint die Alterungstemperatur für die Bestimmung der Bruchdehnung bei den vergleichsweise dünnen Zugprüfkörpern etwas zu hoch zu sein. Ursächlich hierfür ist der zu starke und überlagernde Effekt von Nachkristallisation/Reorientierungen des PP-Materials nahe seinem Schmelzpunkt. Materialschwankungen konnten auch durch Tempern nicht vollständig verhindert werden.

#### 4.3.2.2. Erhalt der Schmelzevolumenfließrate (MVR)

Neben dem Erhalt der Dehnungseigenschaften lassen sich die neuen Stabilisatoren weiterhin über einen möglichen Ketten- bzw. Molekulargewichtsabbau der zu stabilisierenden Matrix evaluieren.

Abbildung 4-17 präsentiert die normierten MVR-Werte der gealterten Granulate. Dabei symbolisieren gestrichelte Pfeile den Eintritt des vollständigen Probenabbaus mit einhergehender Pulverisierung. Zur besseren Visualisierung wurden die Messpunkte mit Linien über die Software OriginPro 2018b exponentiell gefittet (Funktion: ExpGrow2, Iterationsalgorithmus: Levenberg Marquardt). Die originalen Messdaten sind dem Anhang zu entnehmen.



**Abbildung 4-17:** Schmelzevolumenfließrate im Verlauf der Alterung für  $w_{AO} = 0,1$  und  $w_{AO} = 0,3$  % sowie die Schwefel- und Phenol-molaren PP-Compounds; Pfeile symbolisieren den vollständigen Probenabbau mit eingehender Pulverisierung.

Der Anstieg des MVR geht unmittelbar mit der Kettenverkürzung des Polymers infolge des thermo-oxidativen Abbaus einher. Der Abbau erfolgt nach Abbildung 4-17 für das mit Standard **V1** additierte Granulat (rot) am schnellsten. Erneut zeigt das mit Stabilisator **24** additierte Granulat (blau) den langsamsten Abbau des Materials und entsprechend das beste thermo-oxidative Stabilisierungsvermögen des PP. Entgegen dem Ergebnis der Bruchdehnung weist sein Derivat **25** im MVR (Grafik rechts oben, türkis) gegenüber dem Standard **V1** und seinem Derivat **26** (braun) eine verbesserte Effizienz auf. Die Sulfid- und Phenol-molaren Compounds können auch im MVR einen besonders guten Materialerhalt für die mit den neuen AO additierten Granulaten vorweisen, wobei speziell das auf TAIC basierte AO **24** erneut hervorsteht. Dabei zeigen die S- und Ph-molaren Compounds ähnliche MVR-Werte. Der im Vergleich niedermolekulare Standard **V1** baut jedoch auch im gleichen molaren Verhältnis der aktiven Gruppen schneller ab, was auf einen positiven Einfluss des Molekulargewichts der neuen AO hindeutet.

---

#### 4.3.2.3. Bewertung der mechanischen/rheologischen Analysen

Der Verlauf der mechanischen Eigenschaften ist kritisch zu hinterfragen. Die AO-Effizienz wird insbesondere durch die Einflussfaktoren im Spritzgussprozess überlagert. Zum einen sind die Anteile an AO im Compound sehr niedrig, zum anderen üben Faktoren wie die Güte der Zugprüfkörper nach dem Spritzgussprozess einen dominierenden Effekt auf die mechanischen Kennwerte aus. Dementsprechend sind die darüber hinaus sehr kleinen und dünnen Zugprüfkörper (Typ 5A) anfällig für Volumenschwankungen während der Füllung der Kavität (Temperatur, Druck, ungleichmäßiger Schmelzefluss). Das Abkühlverhalten der Minispritzgusserzeugnisse entscheidet ebenfalls über das Ausmaß einer möglichen Rekristallisation aber auch der Schwindung und somit der Dicke der Prüfkörper. So konnte für den Compound mit Stabilisator **26** eine stärkere Materialschrumpfung und leicht geringere Dicke der Prüfkörper beobachtet werden, wodurch die Bruchdehnung während der Alterung schneller abnimmt. Ein möglicher Nukleierungseffekt konnte in diesem Zusammenhang nicht verifiziert werden. Ein Einfluss der Prüfkörperdicke im Rahmen thermo-oxidativer Alterung von PP wird u. a. auch von GRABMAYER ET AL. beschrieben.<sup>[210]</sup> Sie machen hauptsächlich die Diffusionslimitierte Oxidation (DLO) während der Alterung verantwortlich, wobei ein gravierender Unterschied zwischen der homogenen Bulkphase und dem heterogenen Oberflächenbereich der Zugprüfkörper existiert. Kleine Veränderungen in der Geometrie sowie der Kristallitverteilung durch interspherulitische Fehler des Prüfkörpers können somit einen gravierenden Einfluss auf die Versagenscharakteristik während der Alterung haben. Nach MAIER und SCHILLER können hohe Ofentemperaturen bereits eine physikalische Alterung des Polymers auslösen, bevor der eigentliche thermo-oxidative Abbau beginnt.<sup>[24 S. 40]</sup> Darüber hinaus berichten sie über starke Veränderungen der Polymer-Kristallinität bei Lagerung nahe des Schmelzpunktes. Relativ hohe Unregelmäßigkeiten der Prüfkörper durch hohe Schwankungen im Dehnungsverlauf wurden für die ungealterten Proben anhand der Dehnungsfehlergrenzen beobachtet, weshalb diese zunächst getempert wurden, um möglichst gleichmäßige Materialausgangswerte durch Rekristallisation und Reorientierung der kristallinen Lamellen des Materials zu generieren. Dies führte zwar zu einer besseren Vergleichbarkeit der Compounds untereinander mit der höchsten Beständigkeit der mit **24** additvierten Proben, dennoch sind die Fehlerbalken insgesamt verhältnismäßig groß. Es ist demnach festzuhalten, dass die Alterung der dünnen Zugprüfkörper vom Typ 5A unmittelbar in der Nähe ihres Schmelzpunktes fehleranfällig ist und die Mechanikanalyse sensibel auf die vorhandenen Materialtoleranzen anspricht. Übergeordnet ist dennoch die gute Stabilisierung von **24** ersichtlich, die mit den OIT-Analysen bzw. Abbauraten sowie den mechanisch-rheologischen Kennwerten korreliert.

---

Die MVR-Analyse stellt ebenfalls ein sensitives Messverfahren dar, das für die Stabilisierungsevaluierung der neuen AO in der vorliegenden Arbeit dennoch sehr gut geeignet ist. Ein Anstieg im MVR resultiert unmittelbar aus der fortschreitenden Kettenverkürzung des PP infolge des thermo-oxidativen Abbaus der gealterten Granulate. Ein teilweiser Materialabbau findet bereits im MVR-Gerät während der vierminütigen Aufschmelzzeit statt (Absenkung kinetischer Abbauvorgänge im Schmelzezustand). Dieser Vorgang ist jedoch vernachlässigbar. Es kann festgehalten werden, dass die MVR-Werte erwartungsgemäß gut mit den OIT-Analysen und den daraus bestimmten Abbauraten und Aktivierungsenergien der Degradation korrelieren. Hierbei konnte erneut eine außerordentliche Stabilisierungsleistung für den trimeren Stabilisator **24** auf TAIC-Basis im Vergleich zum dimeren Stabilisator **23** und tetrameren Stabilisator **27** beobachtet werden.

#### 4.3.3. Yellowness-Index

Durch den hohen Gehalt an sulfidischen Gruppen der neuen AO kann die Verfärbungstendenz durch Regeneration der phenolischen AO-Funktionalitäten infolge des Autoxidationszyklus verringert werden. Im Rahmen der Evaluierung der neuen Stabilisatoren wurde der Yellowness-Index (YI) an Zugprüfstäben über die Alterung gemessen, um über die Verfärbungstendenz weiterhin die AO-Effizienz und die synergistische Regeneration beurteilen zu können. Infolge der Thiol-En-Synthese-Optimierung von der Photoreaktion zur thermisch initiierten Reaktion konnte weiterhin eine Verbesserung der optischen Produkterscheinung von insbesondere Stabilisator **24** (s. Abschnitt 4.1 Synthese) und folglich auch des YI des Compounds erreicht werden. Abbildung 4-18 gibt den Verlauf der Yellowness-Indices über die Alterung wieder.

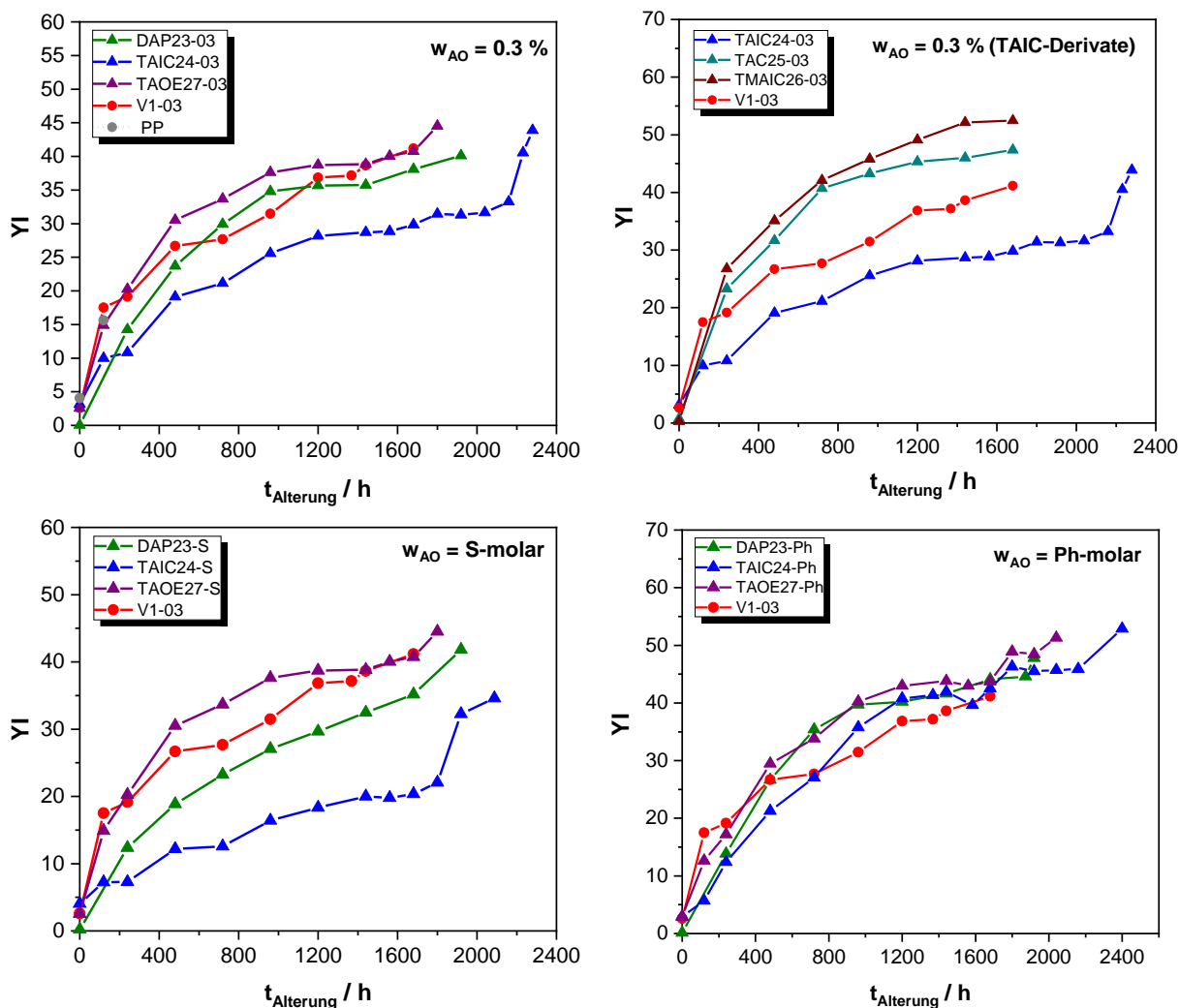


Abbildung 4-18: Verlauf des Yellowness-Index (YI) in PP über die Alterung.

Der Verlauf des Yellowness-Index korreliert für Stabilisator **24** mit den bisherigen Ergebnissen, indem er auch im YI die beste Effizienz durch seine niedrigste Vergilbung zeigt. Der tetramere Stabilisator **27** hingegen weist den höchsten Anstieg in der PP-Vergilbung auf. Dies ist nicht verwunderlich, da er auch die höchste Anzahl funktioneller phenolischer Gruppen trägt. Dennoch lässt er auch im Sulfid-molaren Compound die höchsten YI-Werte erkennen. Offensichtlich erfolgen die Hydroperoxid-Zersetzung und folglich die Regeneration der phenolischen Einheit für das tetramere **27** weitaus schlechter als für die trimere Verbindung **24**. Überraschenderweise zeigen auch die Derivate von **24** (Grafik rechts oben, TAIC-Derivate) einen weitaus stärkeren Anstieg im YI, womit bei diesen ebenfalls von einer mäßigen Wirkung der sekundären (sulfidischen) AO-Funktionalität ausgegangen werden kann. Ebenso moderate Ergebnisse erzielte auch Stabilisator **23**.



---

Ein häufiges Problem sterisch gehinderter Phenole besteht darin, dass die Oxidationsprodukte der verschiedenen Phenol-Derivate chromophore Struktur motive besitzen und so zu Verfärbungen im Polymer führen können.<sup>[211–213]</sup> Die genauen Chromophorstrukturen sind bis heute umstritten, i. d. R. handelt es sich jedoch um Chinonmethid-Derivate.<sup>[193, 214]</sup> Die Verfärbung des Polymers kann darüber hinaus aus atmosphärischen Verschmutzungen resultieren, die u. a. Nitroxide enthalten.<sup>[213, 214]</sup> Zusätzlich kann eine gewisse Verfärbungstendenz durch das verwendete grundstabilisierte Polypropylen selbst verursacht werden. Die quantitative HPLC-UV-Analyse des verwendeten Polymers ergab eine Basisstabilisierung mit u. a. 0,036 % (g g<sup>-1</sup>) phenolischem AO vom Typ Pentaerythritol tetrakis[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionat.

#### **4.4. Effektivitätsbetrachtung in PP/Talkum während thermo-oxidativer Alterung**

Im Folgenden werden die Stabilisierungseigenschaften der neuen AO in einem mit Talkum gefüllten PP-System analysiert. Füllstoffe wie Talkum (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) können PP neue positive Eigenschaften wie u. a. eine verbesserte Temperaturstabilität oder Festigkeit verleihen. Darüber hinaus kann er als kostengünstiger Naturstoff das im Vergleich teure Polymer teilweise substituieren und so Ressourcen schonen. Das Mineral Talkum ist jedoch auch dafür bekannt, insbesondere phenolische AO an seiner Oberfläche zu adsorbieren,<sup>[153, 154]</sup> weshalb das inaktivierte AO nicht mehr zur Radikal-Inhibierung zur Verfügung steht. Entsprechend ist neben ungefülltem PP die Effizienz der neuen Stabilisatoren in PP/Talkum-Compounds von weiterem Interesse.

##### **4.4.1. Ermittlung der Oxidationsinduktionszeiten (OIT) in PP/Talkum**

###### **4.4.1.1. Stabilisatoreffektivität nach der Compoundierung**

Analog zu Abschnitt 4.3.1 wurde die OIT (230 °C) in PP mit  $w_{T1} = 10$  % Talkum bestimmt. Die Compound-Zusammensetzungen mit Bezeichnung sind dem Experimenterteil zu entnehmen (Abschnitt 7.3.1, S. 161). Bei dem verwendeten Talkum handelt es sich um einen gängigen Talkum-Typ (Luzenac 1445, BET 2,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 0,9 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Imerys Performance Additives), der u. a. auch zur Füllung von PP im Automobilbereich eingesetzt wird.

**Tabelle 4-16:** Gemittelte OIT-Werte (230 °C) aus Doppelbestimmungen in ungealterten PP/Talkum-Granulaten mit Zeitfaktorunterschied zu den ungefüllten PP-Compounds.

Compound PP/Talk(T1)	OIT <i>min</i>	Faktor $\Delta_{\text{OIT}} \text{ PP}$
PP-T1	4 ± 0,2	0,0
DAP23-03T1	44 ± 2,1	-1,4
DAP23-ST1	31 ± 2,8	-1,1
DAP23-PhT1	66 ± 0,5	-1,7
TAIC24-03T1	85 ± 0,7	+1,2
TAIC24-ST1	63 ± 1,0	+2,7
TAIC24-PhT1	108 ± 0,4	+0,9
TAC25-03T1	33 ± 0,5	-1,6
TMAIC26-03T1	60 ± 3,2	+0,5
TAOE27-03T1	35 ± 0,4	-2,9
TAOE27-ST1	26 ± 1,3	-1,9
TAOE27-PhT1	46 ± 2,6	0,0
V1-03T1	68 ± 1,5	+0,9

$f_{\Delta_{\text{OIT}}, (\text{PP/T1})} = +1,4$   
 $f_{\Delta_{\text{OIT}}, (\text{PP/T1})} = +2,6$

Tabelle 4-16 kann entnommen werden, dass sich die AO-Performance der ungealterten Granulate von PP zu PP/Talkum unterscheidet. Die mit **23** und **27** stabilisierten PP/Talkum(T1)-Compounds bauen in PP/Talkum im Vergleich zu ungefülltem PP signifikant in ihrer Effektivität ab. Neben Compound V1-03T1 mit dem Standard **V1** konnte einzig der Stabilisator **24** auf Basis von TAIC in PP/Talkum(T1) zunächst eine gute Stabilisierung der PP/Talkum-Matrix gewährleisten. Im Vergleich zu seinem Konstitutionsisomer **25** zeigt es in PP/Talkum eine um den Faktor 2,6 bessere Performance der ungealterten Granulate. Hierbei weist **25** in seinem Vergleich zum ungefüllten PP eine um den Faktor 1,4 schlechtere Performance in PP/Talkum auf. Das trimere Derivat **26** mit zusätzlichen Methylgruppen erreicht in PP/Talkum eine um den Faktor 0,5 bessere Performance im Vergleich zum ungefüllten PP.

#### 4.4.1.2. Ermittlung der Stabilisatorabbauraten während der Alterung (150 °C) in PP/Talkum

Analog zu Abschnitt 4.3.1.3 für ungefülltes PP wurden die Abbauraten der AO für  $w_{\text{AO}} = 0,3 \%$  durch OIT-Messungen in PP/Talkum bestimmt (Tabelle 4-17).

**Tabelle 4-17:** Ermittelte Abbauraten mit Korrelationskoeffizienten aus den OIT-Daten während der Alterung (150 °C) in PP/Talkum(T1).

Compound	s / h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
V1-03T1	0,00342	0,9999
TAIC24-03T1	0,00216	0,9868
DAP23-03T1	0,00311	0,9548
TAOE27-03T1	0,00346	0,9875
TAC25-03T1	0,00292	0,9773
TMAIC26-03T1	0,00203	0,9969

Die Abbauraten korrelieren nicht vollständig mit den ungealterten OIT-Werten (s. Tabelle 4-16). Dies ist auch zu erwarten, da die reine OIT-Analyse ohne nachfolgende Alterung die offensichtliche Performance des Stabilisators verfälscht, da etwaige Abbaureaktionen des AO durch das Talkum im ungealterten Material nicht erfasst werden. Hinzu kommt die langsame Diffusion des Sauerstoffs in die Polymermatrix, wonach die Bildung von Peroxy- und Hydroperoxid-Radikalen erst langsam erfolgt. Entsprechend ist die Bestimmung der Abbauraten durch OIT-Messung über die Alterung verlässlich und ermöglicht eine belastbare Aussage über die AO-Performance. Nach Tabelle 4-17 führt auch in PP/Talkum(T1) der auf TAIC basierte Stabilisator **24** zu einem langsamen Abbau und somit zu einer guten Stabilisierung des Polymers. Sein Derivat **26** zeigt sogar eine leicht bessere Stabilisierung der PP/Talkum-Matrix gegenüber **24**. Im Gegensatz zum ungefüllten PP erbringt der trimere Stabilisator **26** mit seinen zusätzlichen Methylgruppen im Vergleich zu **24** die beste Performance im Talkum-gefüllten System. Der kommerzielle Stabilisator **V1** hingegen baut wie das synthetisierte AO **27** rapide im gefüllten Polymer ab. Generell kann analog zu den ungefüllten Systemen eine gute Performance der trimeren AO festgelegt werden.

#### 4.4.1.3. Ermittlung der Aktivierungsenergien aus den OIT-Werten in PP/Talkum

Analog zu Abschnitt 4.3.1.3 für ungefülltes PP wurden die AO-Performance sowie die Abhängigkeit der (Mess-)Temperatur durch die Anwendung eines Arrhenius-Ansatzes betrachtet (s. Abschnitt 4.3.1.4, S. 91). Wie auch beim ungefüllten PP lässt sich die erforderliche Mindestenergie zur Oxidation des Polymers durch die Aktivierungsenergie  $E_A$  ausdrücken. Der zugeetzte Stabilisator übt dabei – in Abhängigkeit der Talkum-Wechselwirkung – einen maßgeblichen Einfluss auf die Länge der Induktionsperiode und folglich die Höhe der  $E_A$  aus. Die Aktivierungsenergien  $E_A$  wurden für jeweils  $w_{AO} = 0,3 \%$  bestimmt.

Tabelle 7-1 gibt die Aktivierungsenergien in PP/Talkum über die Alterung von bis zu 1440 h wieder.

**Tabelle 4-18:** Ermittelte Aktivierungsenergien im Verlauf der Alterung (150 °C) in PP/Talkum, bestimmt durch OIT-Analyse.

Compound	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$				
	$t_{\text{Alterung}} / h$				
	0	240	720	1200	1440
PP-T1	131	/	/	/	/
V1-03T1	293	277	197	144	/
TAIC24-03T1	283	274	221	202	156
DAP23-03T1	329	226	162	131	/
TAOE27-03T1	267	290	178	60	/
TAC25-03T1	318	235	207	123	/
TMAIC26-03T1	308	256	253	167	90

Die temperaturabhängige Aktivierungsenergie lässt einen rapiden Abbau des tetrameren Stabilisators **27** erkennen, und auch das trimere AO **25** zeigt in PP/Talkum eine schlechtere Performance als im ungefüllten Material. Dennoch weisen seine Derivate **24** und **26** gute Stabilisierungseigenschaften im gefüllten Polymer auf, wobei der mit 24 additivierte Compound selbst nach 1440 h Alterung noch über eine  $E_A$  von  $156 \text{ kJ mol}^{-1}$  verfügt.

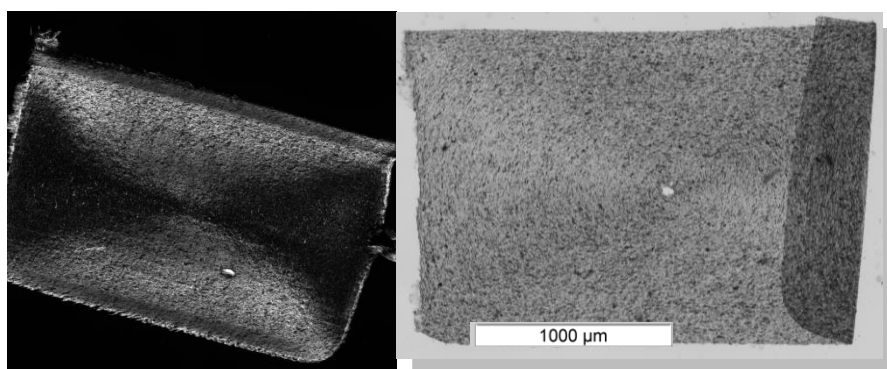
#### 4.4.1.4. Bewertung der OIT-Analysen

Tendenziell ist mit einer niedrigeren OIT der PP/Talkum-Compounds aufgrund des Metallionen-katalysierten PP-Abbaus zu rechnen. Jedoch zeigen der Standard **V1** sowie das synthetisierte AO **24** im ungealterten Material zunächst sogar verbesserte OIT-Zeiten. Dies verwundert zunächst, ist jedoch durch den Füllstoff u. a. in einer verlangsamten Sauerstoffdiffusion in die Proben zu Beginn der Alterung begründet. CHENG ET AL. beschreiben u. a. auch einen Anstieg der OIT aufgrund von eingekapselten AO in Füllstoffkavitäten von Nanoclay während des Extrusionsprozesses.<sup>[215]</sup> Danach geben sie eine verlangsamte kontinuierliche Freigabe der AO in die Polymermatrix während der Alterung an. Entsprechend können die eingekapselten AO weniger gut im OIT-Test detektiert werden. Eine Schulterbildung in der OIT aufgrund von Konzentrationsinhomogenitäten konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Der mit **V1** stabilisierte PP/Talkum-Compound baut mit Beginn der Alterung signifikant ab. Überraschenderweise geht ebenso der neue Stabilisator **27** mit einem schnellen Abbau in PP/Talkum einher. Der beschleunigte Abbau, wie im Falle von **25** und **27**, wird dagegen u. a. durch die naturell leicht basische Eigenschaft des Talkums verursacht. So wird eine basische Etherspaltung der AO begünstigt, wodurch deren Performance eine signifikante Beeinträchtigung erfährt. Degradationsanfällige Strukturaspekte werden in Abschnitt 4.7.1 näher betrachtet. Jedoch relativiert sich die bessere Performance des Standards **V1** wieder bei Betrachtung der Abbauraten durch die kontinuierliche Betrachtung der OIT über den Verlauf der Alterung unter Berücksichtigung der Temperatur. ROTZINGER thematisiert weiterhin eine mögliche Debutilierung der phenolischen AO-*tert*-Butyl-Gruppen durch Talkum.<sup>[154]</sup> Die Konsequenz ist eine weniger gute Stabilisierung des Hydroxylradikals, wodurch die AO-Performance nachlässt.

#### 4.4.2. Erhalt der Schmelzevolumenfließrate (MVR) in PP/Talkum

Zugprüfkörper aus PP/Talkum, um den Erhalt der mechanischen Eigenschaften durch die AO betrachten zu können, konnten aufgrund von stetigen Lufteinschlüssen während des Spritzgussprozesses im Bereich der schmalen Prüfkörperseele/Prüfstrecke nicht verwendet werden. Abbildung 4-19 zeigt die Aufnahme eines Probekörpers mittels eines Mikrotom-Dünnschnitts unter dem Lichtmikroskop.

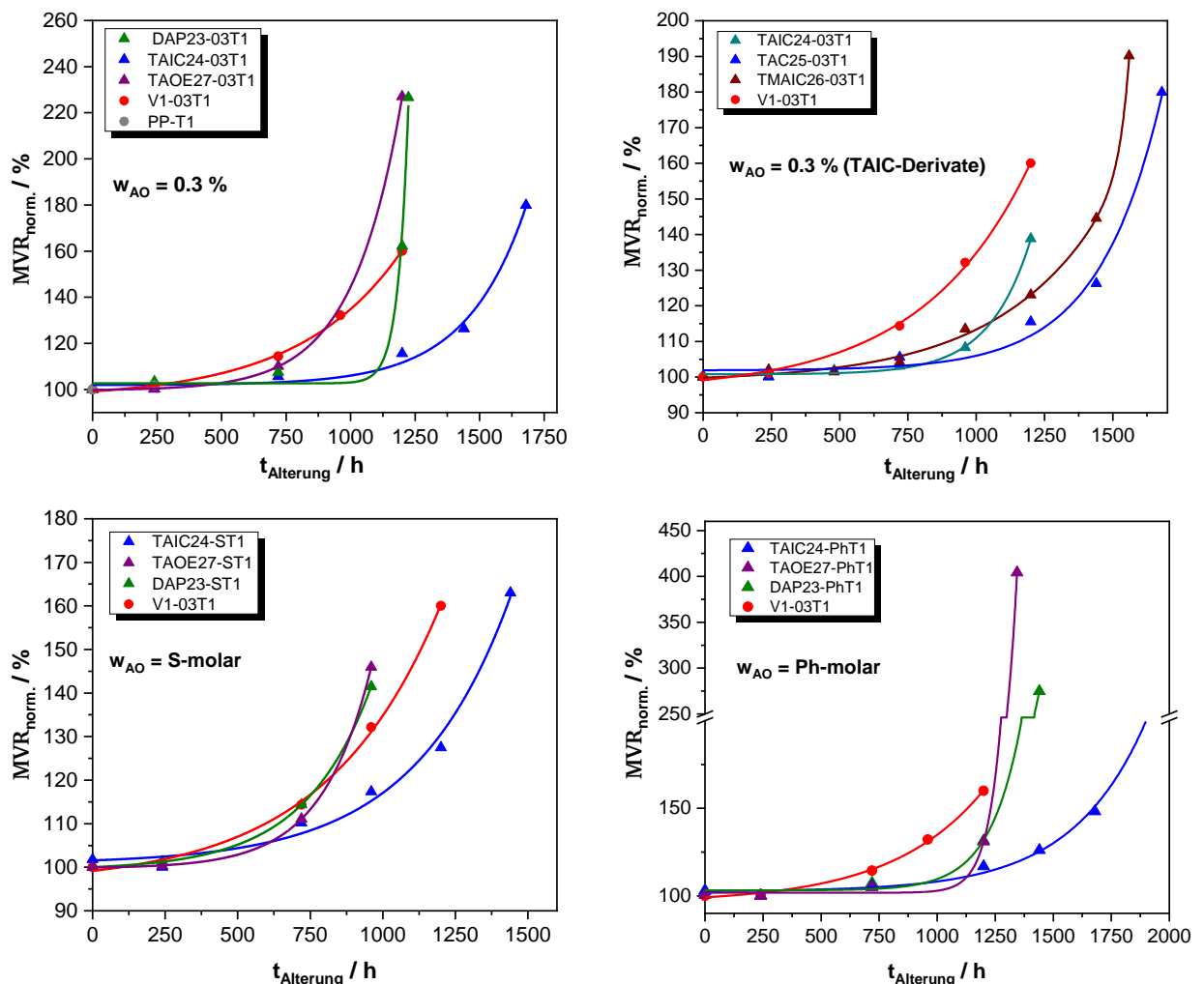


**Abbildung 4-19:** Dünnschnitt durch die Prüfstrecke eines Zugprüfkörpers mit PP/Talkum; links: Loch in der Prüfstrecke, rechts: Polarisationsfilteraufnahme mit inhomogener Verteilung.

Bei genauerer Betrachtung unter dem Lichtmikroskop mit Polaritätsfilter (linkes Bild) ist eine inhomogene Verteilung von Füllstoff und Matrixmaterial sichtbar. Für die Alterung und nachfolgende Analyse des Zugdehnungsversagens konnten die Probekörper nicht verwendet werden.

Neben der OIT als Standardverfahren zur Evaluierung von Antioxidantien wurde die Effektivität der neuen AO analog zu Abschnitt 4.3.2 unter Analyse des Kettenabbaus durch MVR-Messung sowie durch Betrachtung des Yellowness-Index (YI) analysiert.

Die Degradation der PP/Talkum-Compounds erfolgte im Gegensatz zum unstabilisierten PP abrupt mit einem teilweise schlagartigen Anstieg im MVR (Abbildung 4-20). Die MVR-Verläufe korrelieren mit den durch die OIT-Analyse bestimmten Stabilisatorabbauraten und Aktivierungsenergien der PP/Talkum-Degradation. Für die Schwefel- und Phenol-molaren Compounds zum Standard V1-03T1 weist auch im langsam ansteigenden MVR das trimere TAIC-Derivat die besten Stabilisierungseigenschaften auf.



**Abbildung 4-20:** Schmelzevolumenfließrate im Verlauf der Alterung für w = 0,1 und w = 0,3 % AO sowie die Schwefel- und Phenol-molaren PP/Talkum(T1)-Compounds; Pfeile symbolisieren den vollständigen Probenabbau mit eingehender Pulverisierung.

---

#### 4.4.3. Bewertung der PP/Talkum-Stabilisierung

Prinzipiell eignet sich die OIT mit Bestimmung der Abbauraten und Aktivierungsenergien besonders gut für die Evaluierung neuer AO in PP/Talkum. Die Methode ist sensitiv genug und stets reproduzierbar. Die MVR-Messungen hingegen können auch einen langsamen Kettenabbau des Polymers widerspiegeln, jedoch bauen die PP/Talkum-Compounds schlagartig ab, so dass die Entnahmezeitpunkte der gealterten Granulate eng getaktet werden müssen, um einen stetigen Abbau abbilden zu können.

Generell übt der Talkum-Typ an sich durch seine Morphologie, Partikelgröße und Oberfläche sowie seine enthaltenen Metallkationen ( $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  u. a.) einen außerordentlichen Einfluss auf den PP-Abbau sowie die AO-Performance aus.<sup>[216, 217]</sup> Darüber hinaus sinkt die thermo-oxidative Beständigkeit von PP mit steigendem Talkum-Anteil.<sup>[217]</sup> Es konnte eine starke Interaktion von **27** mit dem Füllstoff durch den schnellen thermo-oxidativen Abbau des Compounds beobachtet werden. Dieses Ergebnis korreliert mit Literaturangaben zum strukturell ähnlichen, kommerziellen AO-18, das für seine starke Adsorption auf Talkum-Oberflächen bekannt ist.<sup>[153, 154]</sup> Analog dem kommerziellen Stabilisator **V1** ist auch die Effektivität des strukturell ähnlichen AO **23** zu bewerten. Sie zeigt zusammen mit Verbindung **27** die schlechteste Effizienz in PP/Talkum. Außerordentlich gut schneiden indes das trimere AO **24** sowie seine Derivate **25** und **26** ab. Da die funktionellen Seitenketten aller synthetisierten Verbindungen identisch sind, ist der strukturelle Einfluss des Kerns von hoher Relevanz und scheint den autosynergistischen Radikal-Inhibierungsmechanismus besonders zu begünstigen (Untersuchung des Autosynergismus s. Abschnitt 4.8, S. 131). Wie auch beim ungefüllten System wurde dies insbesondere in Talkum-gefülltem PP offensichtlich.

#### 4.4.4. Yellowness-Index (YI) in PP/Talkum

Der Yellowness-Index (YI) wurde an den Schultern der Zugprüfkörper gemessen, da diese nicht von den Lufteinschlüssen im Bereich der Zugstreckenseele betroffen waren und die Messung darüber hinaus an der Probenoberfläche erfolgt. Abbildung 4-21 veranschaulicht die Entwicklung des YI während der Alterung für die eingearbeiteten Konzentrationen an AO in PP/Talkum(T1).

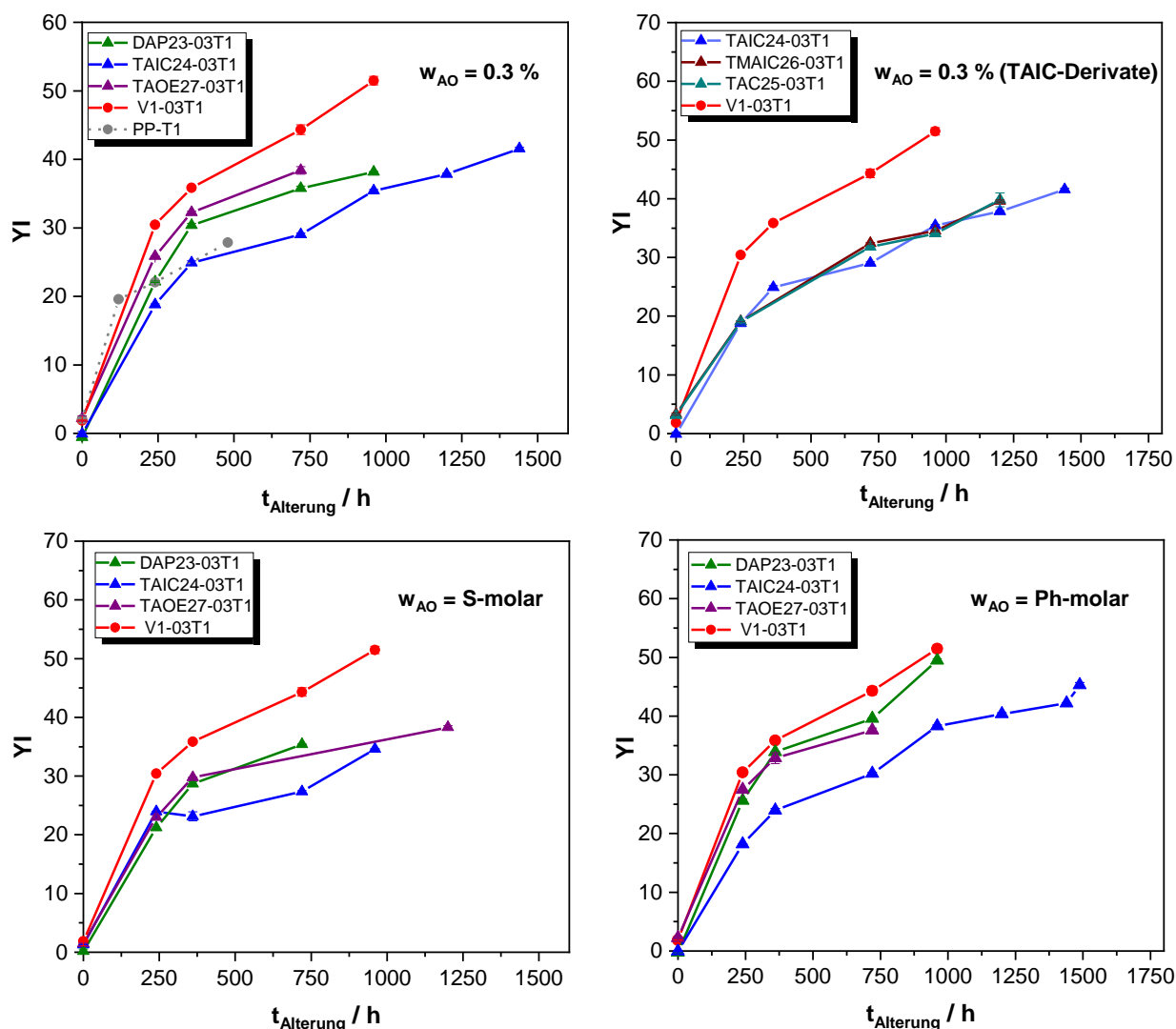


Abbildung 4-21: Verlauf des Yellowness-Index (YI) in PP/Talkum(T1) über die Alterung.

Analog zu Abschnitt 4.3.3 nimmt der YI mit dem Abbau des Polymers und dem damit einhergehenden Stabilisatorverbrauch unter Ausbildung chinoider Degradationsprodukte zu. Je besser das Polymer durch das entsprechende AO stabilisiert werden kann, desto langsamer ist ein Anstieg im YI zu erwarten. Jedoch bilden Phenole ebenfalls durch die Natur ihrer Radikal-Inhibierung färbende Verbindungen aus. So zeigen die mit **23** und **27** stabilisierten Compounds (Grafik links oben) bereits nach 240 h einen stärkeren Vergilbungsgrad als die Blindprobe ohne Stabilisator. Die phenolische Regenerierung durch die synergistische Sulfid-Interaktion kann bei diesen Verbindungen nicht bestätigt werden. Das gute Stabilisierungsvermögen durch TAIC3S3Ph **24** spiegelt sich dagegen im YI von PP/Talkum(T1) wider (Abbildung 4-21). Der Synergismus der primären und sekundären AO-Funktionalitäten der trimeren Verbindungen scheint in PP/Talkum besonders effizient zu sein, so zeigen die Stabilisator-Derivate **25** und **26** einen analogen Einfluss auf die Vergilbung wie Stabilisator **24** (Grafik rechts oben).



---

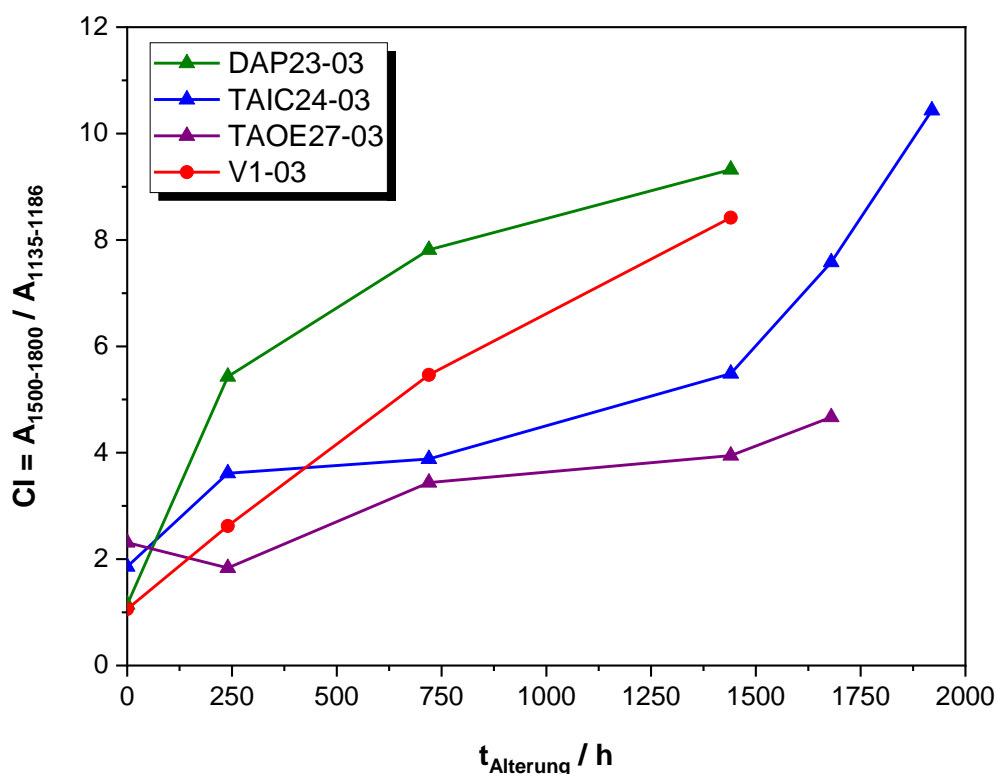
Gleichwohl bauen die PP/Talkum-Compounds DAP23-03T1 und TAOE27-03T1 sowohl in der OIT als auch im MVR noch vor dem Standard V1-03T1 ab, was nicht mit dem YI korreliert. Diese Beobachtung ist insbesondere bei einer höheren Konzentration von  $w_{AO} = 0,3 \%$  sowie in den Ph-molaren Compounds offensichtlich. Auch die trimeren Derivate **25** und **26** von Stabilisator **24** weisen im MVR und der OIT (Stabilisator **25**) keine Korrelation zum YI auf, was darauf hindeutet, dass die Farbänderung in PP/Talkum weiterhin stark thermisch geprägt ist. So lässt auch die Blindprobe PP-T1 (Grafik links oben) zunächst einen signifikanten Vergilbungsanstieg bis 120 h erkennen, um nach 480 h schlagartig abzubauen. Generell ist die Verfärbung phenolischen Ursprungs. In diesem Zusammenhang lässt sich auch die Vergilbung der Blindprobe aufgrund der PP-Basis-Stabilisierung (s. Tabelle 7-1, S. 160) erklären.

### Fazit

Analog der unstabilisierten PP-Compounds geht eine Verfärbungstendenz nicht mit einem limitierenden Molekulargewicht der AO im Bereich  $923\text{--}1608 \text{ g mol}^{-1}$  einher. Der YI der PP/Talkum-Compounds korreliert darüber hinaus nicht vollständig mit den MVR-Analysen. Jedoch zeigt der Stabilisator **24** erneut eine gute synergistische Wirkung durch seine funktionellen AO-Gruppen, indem er über die Alterung die niedrigsten YI-Werte aufweist. Der YI korreliert dabei mit den Derivaten **25** und **26**, sodass diese besonders für eine geringe Verfärbung in der PP/Talkum-Stabilisierung geeignet sind.

## 4.5. Betrachtung der alterungsbedingten PP-Degradation

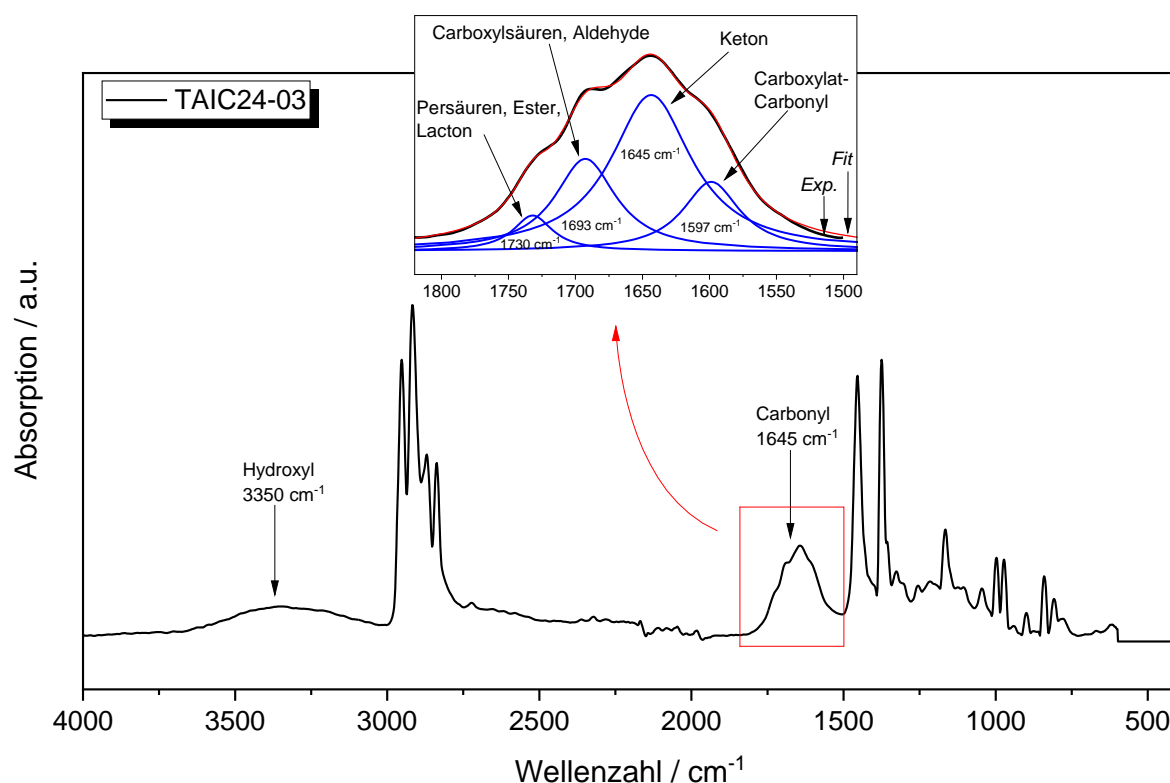
Infolge des Stabilisatorverbrauchs wird das Polymer nicht mehr vor thermo-oxidativer Schädigung geschützt und es bilden sich allmählich Degradationsprodukte aus, die sich durch einen Anstieg im Carbonylbereich des FTIR-Spektrums verdeutlichen. Der Carbonylindex wurde hierzu durch die Carbonylregion ( $1500\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ ) im Verhältnis zur Methylen(Referenz)Schwingung bei  $1456 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Diese Referenzbande bleibt im Laufe der Alterung unverändert (s. Abschnitt 2.9.2). Dabei repräsentieren niedrige CI-Verläufe einen geringen Polymerabbau und folglich eine höhere Effizienz der entsprechenden Antioxidantien. In Korrelation mit den mechanisch-rheologischen Analysen aus Bruchdehnung und MVR steigt der CI für die untersuchten und relevanten Compounds zunächst wie zu erwarten an (Abbildung 4-22).



**Abbildung 4-22:** Entwicklung des Carbonylindex (CI) im Verlauf der Alterung.

Die Verläufe des CI korrelieren bis auf den Compound TAOE27-03 mit den vorigen Ergebnissen. Verwunderlich ist, dass der mit dem tetrameren Stabilisator **27** additivierte Compound gemäß dem CI den geringsten Abbau erfährt, dann aber schlagartig um 1750 h signifikant abbaut.

Generell handelt es sich im frühen Stadium der Schädigung um instabile Hydroperoxide, die eine Beschleunigung der Autoxidation hervorrufen (s. Abschnitt 2.2 Autoxidation, S. 5).<sup>[218]</sup> Bei den primären Abbauprodukten handelt es sich hauptsächlich um *Backbone*-Ketone, -Ester, -Carbonsäuren und - $\gamma$ -Lactone, die alle vom Abbau des Matrixpolymers stammen. Darüber hinaus können sich Aldehyde und Alkohole bilden, wobei sich die Absorptionsbande in höheren Wellenzahlenbereichen um  $1790\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Abbildung 4-23 zeigt beispielhaft für einen TAIC24-03-Zugprüfstab das ATR-FTIR-Spektrum nach 60 Tagen Alterung. Zur Identifizierung übergeordneter funktioneller Gruppen infolge des thermo-oxidativen Abbaus wurde der Carbonylbereich durch Dekonvolution (Origin Pro, Lorentz Fit-Funktion) nach Peak-Identifikation über die 2. Ableitung gefittet. Hierdurch lassen sich multiple und überlagernde Banden erkennen, dekonvolvieren und den entsprechenden Abbauprodukten approximativ zuordnen. Die Annahme der vorhandenen Abbauprodukte beruht demnach auf einer übergeordneten Bandenzuordnung (Tabelle 4-19).



**Abbildung 4-23:** FTIR-Spektrum von TAIC24-03 nach 60 Tagen Alterung mit dekonvulierten Absorptionsbanden im Carbonylbereich.

**Tabelle 4-19:** Ergebnisse des *Curve-Fittings* aus dem Carbonylbereich, beispielhaft für TAIC24-03 nach 60 Tagen Alterung.<sup>[137, 219, 220 S. 55-64, 221]</sup>

#	Absorption / $\text{cm}^{-1}$	Annahme
1	1540–1630	Carboxylat, C=C konjugiert/aromatisch (Chinon)
2	1620–1680	$\alpha,\beta$ - ungesättigte Ketone, Aldehyde, C=C
3	1646, 1698, 1638	C=C konjugiert, Vinyl
4	1680–1725	C=O Carbonyl (Keton, Aldehyd), Carboxylsäuren
5	1710–1750	Ester, Persäuren, Perester, Lactone
6	1780–1850	Persäure, Perester, $\gamma$ -Perlacton, Anhydride

Tabelle 4-20 enthält die dekonvulierten Carbonyl-Banden nach bis zu 1440 h Alterung unter Angabe der prozentualen Bandenflächen. Für die Analyse des thermo-oxidativen Abbaus kann zunächst festgehalten werden, dass der PP-Abbau wie zu erwarten thermo-oxidativ vonstattengeht. Banden um  $1540\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  können darüber hinaus von aromatischen Additiv-Gruppen bzw. von Chinonen nach Oxidation der Additive stammen.<sup>[222]</sup>

**Tabelle 4-20:** Dekonvulierte Banden der Carbonylbereiche während der Alterung, mit Angabe der totalen Bandenflächen.

#	DAP23-03		TAIC24-03		TAOE27-03		V1-03	
	$\nu / \text{cm}^{-1}$	A / %	$\nu / \text{cm}^{-1}$	A / %	$\nu / \text{cm}^{-1}$	A / %	$\nu / \text{cm}^{-1}$	A / %
<b>240 h</b>								
1	1588	38,8	1599	49,2	1592	9,9	1542	0,9
1, 2	1631	19,3	1651	28,3	1642	75,3	1592	35,2
2, 4	1662	28,9	1688	17,1	–	–	1652	62,5
5	1728	13,0	1735	5,4	1732	14,1	1740	1,3
<b>720 h</b>								
1	1593	23,9	1616	48,4	1608	22,2	1599	2,0
2	1639	54,1	1650	14,1	1649	59,7	1643	79,8
4	1684	19,1	1691	30,7	1709	9,2	1712	16,6
5	1733	2,9	1743	6,8	1734	8,8	1547	2,1
<b>1440 h</b>								
1	1597	18,3	1597	12,0	1623	10,0	1594	8,2
2, 3	1641	65,5	1645	67,9	1644	52,1	1638	59,2
2, 5	1697	9,5	1693	11,9	1720	37,9	1671	15,1
5, 6	1739	6,8	1730	8,1	1780	0,1	1724	17,5

Gemäß Tabelle 4-20 erfolgt die PP-Degradation relativ homogen über die Alterung. Zunächst fällt die mäßige Keton-Bildung von TAIC24-03 auf, die wiederum mit den OIT und mechanisch-rheologischen Analysen korreliert. Der verhältnismäßig hohe Anteil an Carbonsäuren (#4) für TAIC24-03 lässt weiterhin darauf schließen, dass der Stabilisator **23** effektiv Hydroperoxide zersetzt, wodurch sich besagte Carbonsäuren ausbilden. Für Compound TAOE27-03 kann aufgrund der Bandenfläche bei  $1642 \text{ cm}^{-1}$  ( $A = 75,3 \%$ ) bereits nach 240 h Alterung eine stärkere Keton-Bildung aufgrund von  $\beta$ -Spaltung in der PP-Matrix beobachtet werden. Die Bildung von Ester, Persäuren und Lactonen resultiert aus einem fortgeschrittenen PP-Abbau, der bei 1440 h für den Compound TAOE27-03 mit dem tetrameren Stabilisator **27** ebenfalls deutlich in Erscheinung getreten ist ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 37,9 \%$ ).

Ein spezieller und bevorzugter Angriffspunkt im Autoxidationszyklus konnte für die AO anhand der Carbonylbandenuntersuchung jedoch nicht beobachtet werden. Der Hydroxylbereich um  $3300 \text{ cm}^{-1}$  unterlag bei allen Compounds großen Schwankungen, sodass die Berechnung eines Hydroxyindex (HI) nicht zweckmäßig war.

---

## Fazit

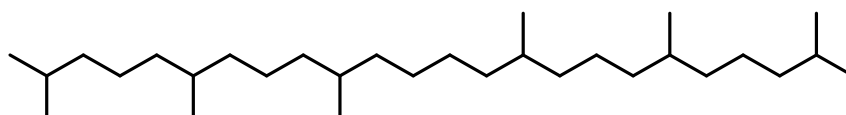
Die Überlagerung von Carbonylbanden der Abbauprodukte sowie die Charakterisierung der einzelnen Spezies erweisen sich als komplex. So wandeln sich die Abbauprodukte teilweise in-  
einander um bzw. Banden verschieben sich während der Alterung. Auch tritt eine Bandenab-  
nahme durch volatile Abbauprodukte (u. a. Aceton)<sup>[138]</sup> auf, wodurch eine belastbare Quantifi-  
zierung einzelner Degradationsprodukte über den CI komplex ist. Die PP-Abbauprodukte konn-  
ten durch eine softwaregestützte Dekonvolution des Carbonylbereichs mit übergeordneter Ban-  
denzuordnung näher analysiert werden, wodurch qualitative Rückschlüsse auf die mechanisti-  
sche AO-Funktion zugänglich wurden. Es kann festgehalten werden, dass der tetramere Stabi-  
lisator TAOE4S4Ph **27** im Autoxidationszyklus besonders früh verbraucht wird und trotz seines  
hohen Gehalts an sulfidischem Schwefel weniger effizient eine Langzeit-Stabilisierung der Mat-  
rix ermöglicht. In Korrelation mit den vorherigen Ergebnissen wurde für den TAIC-basierten  
Stabilisator **24** mithilfe der FTIR-Analyse eine außerordentlich effektive Hydroperoxid-Zerset-  
zung identifiziert.

## 4.6. Analyse der Löslichkeit und Migration

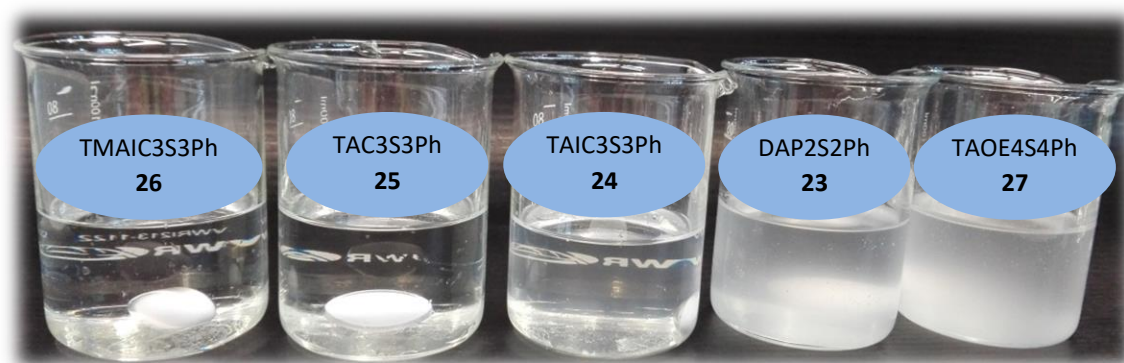
### 4.6.1. Löslichkeitsverhalten und Kompatibilisierung

SCOTT untersuchte die Auswirkungen des Molekulargewichts von sterisch gehinderten Propio-  
nat-Estern mit diversen Thioether-Resten auf ihre Effektivität.<sup>[223]</sup> Er beschreibt dabei neben der  
Höhe des Molekulargewichts auch den Einfluss der Molekularstruktur und des AO-Schmelz-  
punktes als Effektivitätsfaktor. So verbindet er einen hohen Schmelzpunkt um 120 °C mit einer  
limitierten Kompatibilisierung des AO im Polymer. Mit Erhöhung der Temperatur steigt i. d. R.  
die Löslichkeit der Stabilisatoren in der Matrix.<sup>[72]</sup> Dementsprechend können die synthetisierten  
Stabilisatoren während der Ofenlagerung gut löslich sein, während sie bei niedrigeren Ge-  
brauchstemperaturen wie etwa Raumtemperatur ein unlösliches Verhalten zeigen können. Auf-  
grund der geringen Konzentrationen der AO im Polymer sind DSC-Messungen zur Bestimmung  
von Schmelz- bzw. Kristallisationspeaks (mischbar: ein Schmelzpeak, nicht mischbar: zwei  
Schmelzpeaks) nicht zielführend. Nach diversen Autoren stellt die Löslichkeit von Molekülen  
wie Stabilisatoren in Kohlenwasserstoffen eine gängige Methode dar, um auf ihre Löslichkeit in  
Polymeren zu schließen.<sup>[224–226]</sup>

Für eine erste Qualifizierung der Löslichkeit und Kompatibilisierung wurden jeweils  $w_{AO} = 0,3 \%$  durch Erhitzen und Rühren homogen in Squalan dispergiert bzw. gelöst. Squalan ist ein bei RT flüssiges PP-Analogon (acyclisches Triterpen, Abbildung 4-24) und wird auch in der Evaluierung von AO als flüssiges PP-Modell-Polymer verwendet.<sup>[159–161, 227, 228]</sup> Abbildung 4-25 zeigt die auf RT abgekühlten Squalan-Mischungen.



**Abbildung 4-24:** Strukturformel von Squalan ( $C_{30}H_{62}$ ).



**Abbildung 4-25:** Betrachtung des Löslichkeitsverhaltens der neuen AO im PP-Modell-Polymer Squalan.

Deutlich ersichtlich ist ein divergenter Trübungsgrad der AO im Modell-Polymer. Die durch Alterungsuntersuchungen weniger effektiven Stabilisatoren **23** und **27** lassen entsprechend Abbildung 4-25 auch eine auffallend stärkere Turbidität (rechts) im Vergleich zu den trimeren Verbindungen **24–26** (links) erkennen. Der in der Alterungsanalytik als sehr effizient identifizierte Stabilisator **24** zeigt in der Trübungsbetrachtung eine relativ leichte Turbidität unter den betrachteten Stabilisatoren. Dies ist insofern von Relevanz, als eine gewisse physikalische Mobilität des AO in der Polymerphase für eine effektive Stabilisierung vonnöten ist.<sup>[229]</sup> Es kann folglich eine gute Löslichkeit bzw. Mischbarkeit der trimeren AO in der amorphen und oxidations sensitiven PP-Phase erreicht werden.

## Fazit

Die Löslichkeit von Additiven hängt nach BILLINGHAM maßgeblich von ihren intrinsischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Schmelzwärme) sowie ihren strukturbedingten Wechselwirkungen mit dem Polymer ab.<sup>[199]</sup> Darüber hinaus geht nach BILLINGHAM eine geringe Löslichkeit von

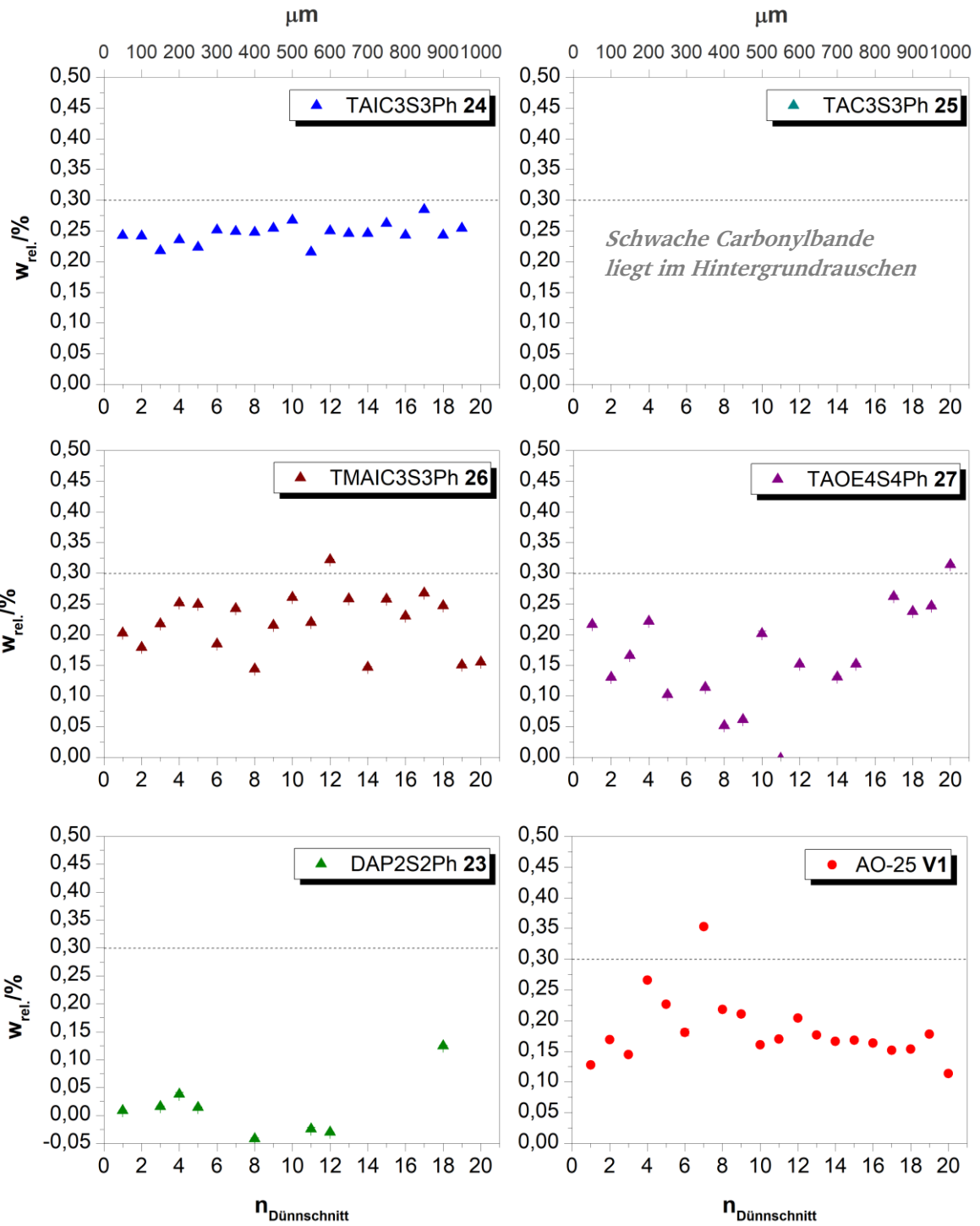
---

Stabilisatoren bei Raumtemperatur insbesondere von kristallinen Additiven aus.<sup>[69]</sup> Generell ist darüber hinaus die Löslichkeit amorpher Additive größer als jene vergleichbarer kristalliner Additive.<sup>[224]</sup> Da alle neu synthetisierten AO sehr niedrige Schmelzbereiche aufweisen und bei Raumtemperatur als hoch-viskose Flüssigkeiten vorliegen, ist die Löslichkeit in PP auch bei Raum- bzw. Anwendungstemperatur trotz der hohen Molekulargewichte gegeben. Dies trifft auch überwiegend auf die trimeren TAIC-Derivate **24-26** zu, während die Stabilisatoren **23** und **27** weniger gut in der unpolaren PP-Modellsubstanz löslich sind, obwohl sie noch geringere Schmelzpunkte aufweisen und ebenso als viskose Flüssigkeiten vorliegen.<sup>[69]</sup> Der Verlust von Stabilisatoren aus der Polymermatrix ist darüber hinaus nicht nur von der Löslichkeit/Kompatibilisierungsaffinität abhängig, sondern auch von der Migrationsneigung und der Volatilität mit möglichem Gasphasenübergang von der Polymeroberfläche in die Umgebung.<sup>[224]</sup> Kommt es zu einer Entmischung oder Phasenseparation von AO und Matrix durch starke Migrationsneigung des AO, kann das Additiv lediglich durch Evaporation in die Umgebungsluft oder durch Auswaschen (*Leaching*) in umgebendes Solvens verloren gehen. Folglich wurde neben der Mischbarkeit der neuen AO mit dem Polymer (PP-Modell-Polymer) selbst ihr Migrationsverhalten in PP untersucht. Die Evaporation der AO selbst konnte bereits durch Bestimmung der AO-Dampfdrücke ausgeschlossen werden (s. Abschnitt 4.2, S. 83).

#### 4.6.2. Betrachtung des Migrationsverhaltens durch FTIR-Mapping

Das FTIR-Mapping erfolgte über den Zugprüfkörperquerschnitt einer Prüfkörperschulter nach Ofenlagerung (10 Tage, 150 °C). Zuvor wurde eine Kalibrierung mit Compounds verschiedener Konzentration ( $w_{AO} = 0,1 - 0,4 \%$ ) durchgeführt (s. Abschnitt 7.7, S. 166).

Prinzipiell erscheint die Carbonylbande von Verbindungen im FTIR-Spektrum um 1500–1800  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[219]</sup> Nach bis zu 10 Tagen Lagerung bei 150 °C ist die Degradation des PP noch nicht signifikant in Erscheinung getreten. Das Problem der Carbonylbandenüberlagerung der Carbonylgruppe der AO mit der Carbonylbande des PP durch thermo-oxidativen Abbau konnte somit vermieden werden. Prinzipiell zeigten die AO aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung Banden bei leicht verschobenen Wellenzahlen (s. Experimententeil Tabelle 7-6, S. 167).



**Abbildung 4-26:** Konzentrationsverläufe der AO im Probekörperquerschnitt nach 10 Tagen Lagerung (Umluftofen, 150 °C).

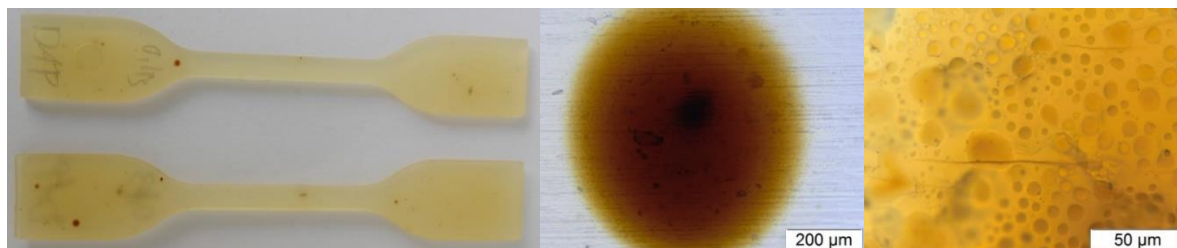


---

Im FTIR-Mapping lässt der trimere Stabilisator **24** eine homogen verteilte und hohe Konzentration durch den Probenquerschnitt erkennen, wobei die Konzentration mit  $w_{AO} = 0,25 \%$  leicht unter der compoundingierten Konzentration von  $w_{AO} = 0,3 \%$  liegt. Eine gewisse Menge an Stabilisator kann dabei durch den Spritzgussprozess verbraucht worden sein; dieser Effekt würde sich jedoch durch die Kalibriergerade, die ebenfalls an Zugprüfkörpern erstellt wurde, wieder herausfiltern. Wahrscheinlicher ist eine von Beginn an niedrigere reale Konzentration an Stabilisator, wie auch der Kalibrierpunkt bei  $w_{AO} = 0,3 \%$  zeigt, da er unterhalb der Kalibriergeraden liegt (Anhang S. 190). Dennoch scheint das AO weder zu stark zu migrieren und an der Polymeroberfläche zu akkumulieren noch zu gering zu migrieren, sodass die Wirkung heterogen vonstattengeht. Die Konzentrationsverteilung von **24** ist somit als ideal anzusehen.

Die Konzentration des dimeren Stabilisators **23** konnte hingegen nahezu nicht bestimmt werden. Zum einen kam es zur Bandenüberlagerung, zum anderen war das Hintergrundrauschen zu stark bzw. waren die Carbonylschwingungen des AO zu schwach, um eine hohe Auflösung zu erreichen. Auch wenn das AO in der thermo-oxidativen Effektivität das schlechteste Ergebnis der untersuchten AO aufwies, gestaltet sich eine Aussage über sein Migrationsverhalten durch das FTIR-Mapping schwierig. In der TGA zeigte das AO analog der anderen Verbindungen einen sehr niedrigen Dampfdruck, womit es sich bei der Temperatur von  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht verflüchtigen sollte. Möglich ist dennoch eine Verflüchtigung nach vorheriger Zersetzung des Moleküls in niedermolekulare Bestandteile während der zehntägigen Lagerung, vor allem, weil das Molekül über vier temperatursensitive Esterbindungen verfügt. Die Annahme kann dadurch bestätigt werden, dass keine Konzentrationserhöhung/Akkumulation von Stabilisator an der Probenoberfläche ersichtlich ist. Dies widerspricht jedoch der Effizienzbetrachtung in PP, da der betrachtete Compound erst nach 1920 h signifikant abbaut.

Wäre die AO-Konzentration schon nach 10 Tagen so niedrig wie durch das FTIR-Mapping erhalten, würden die Zugstäbe bereits weitaus früher vollständig degradieren. Offensichtlicher ist eine Bandenüberlagerung im FTIR, zumal die Carbonylbande von **23** generell schwach sichtbar ist. Im Kontext der Migrationsneigung können jedoch bereits nach 720 h (30 Tagen) Alterung kleine, braune Inhomogenitäten auf der Prüfkörperoberfläche identifiziert werden, die im weiteren Verlauf der Alterung kontinuierlich an Größe und Stärke gewinnen (Abbildung 4-27). Dabei sind die dunklen Spots lediglich bei jedem mit **23** additvierten Compound im Zugstab sichtbar und nehmen mit Anteil des AO im Compound zu. Mit Anstieg der Alterungszeit treten diese näher an die Prüfkörperoberfläche. Abbildung 4-27 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines Oxidationsspots auf der Prüfkörperoberfläche nach 1920 h (80 Tagen) Alterung.



**Abbildung 4-27:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines Oxidationsspots von DAP2S2Ph **23** nach 80 Tagen Alterung (150 °C.)

Neben der braunen Verfärbung des Oxidationsspots sind deutlich die Risse der fortgeschrittenen Alterung sichtbar (rechts unten). Weiterhin zeigt die Vergrößerung des Spots jedoch auch eine starke Blasenbildung infolge einer möglichen Stabilisatormigration. Eine FTIR-Analyse der Spots konnte aufgrund ihrer geringen Größe sowie der Lage in unterschiedlichen Probertiefen nicht durchgeführt werden. Ein Einfluss des Molekulargewichts kann hier ausgeschlossen werden, da bereits der niedermolekulare Standard **V1** sowie der höhermolekulare Stabilisator **23** keine starke Migrationsneigung erkennen lassen. Die möglicherweise verantwortlichen strukturellen Schwachpunkte des molekularen Designs werden in Abschnitt 4.7 näher betrachtet.

Der tetramere Stabilisator **27** mit dem höchsten Molekulargewicht von  $1608 \text{ g mol}^{-1}$  zeigt im Vergleich zu **24** ein weit heterogeneres Verhalten in der Migration. Der Konzentrationsverlauf durch den Probenquerschnitt schwankt zwischen  $w_{\text{AO}} = 0,05 \text{ \%}$  und  $0,3 \text{ \%}$ . Eine AO-Akkumulation an der Polymeroberfläche durch starke Migrationsneigung kann jedoch auch hier nicht beobachtet werden. Mit seinem hohen Molekulargewicht ist das bifunktionelle Tetramer **27** dennoch mobil genug, um sich optimal in der Polymerphase zu bewegen. Aufgrund der geringen Konzentration im Probenprofil muss jedoch auch hier von einem ungünstigen Moleküldesign ausgegangen werden. Der kommerzielle Vergleich mit Stabilisator **V1** zeigt, mit Schwankungen in der Nähe der Probenoberfläche, ein relativ homogenes Konzentrationsprofil. Die Konzentration ist dabei allgemein auf durchschnittlich  $w_{\text{AO}} = 0,2 \text{ \%}$  gesunken. Eine Anreicherung von Stabilisator auf der Probenoberfläche lässt sich noch nicht eindeutig identifizieren, wobei eine gewisse Affinität zur Migration und Akkumulation im Oberflächenbereich der Probe ersichtlich ist.

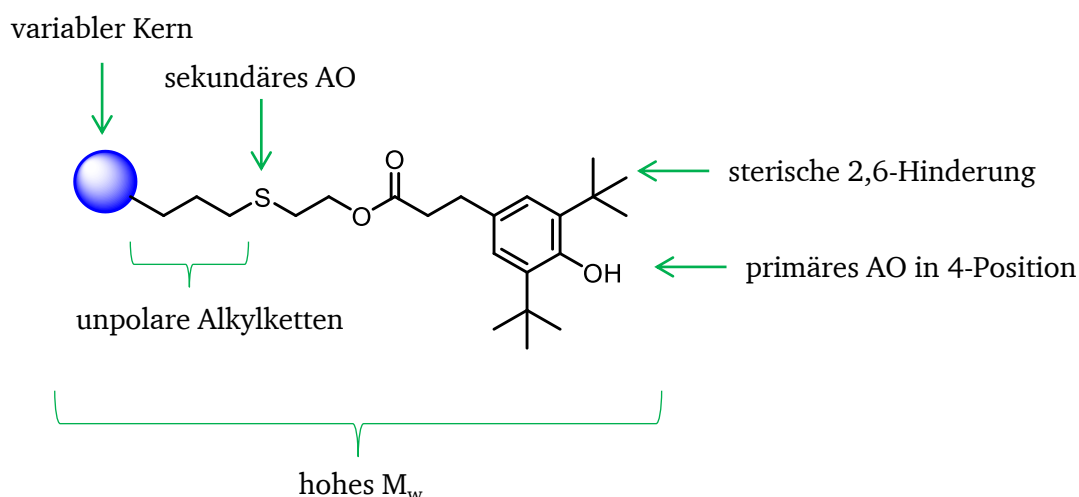
Das FTIR-Mapping korreliert mit den Alterungsanalysen der Compounds während der Ofenlagerung. Ein negativer Einfluss des Molekulargewichts auf die Migrationsneigung konnte bei den untersuchten Molekulargewichten bis zu  $1608 \text{ g mol}^{-1}$  (Stabilisator **27**) nicht festgestellt werden. Dennoch ist die Migration von Stabilisatoren stark temperaturabhängig und wird darüber hinaus von ihrer Löslichkeit bedingt.

## Fazit

Der limitierende Faktor des AO-Verlustes wird nach LUNDBÄCK als der Verlust durch Verflüchtigung von der Polymeroberfläche beschrieben und nicht durch den Diffusionsprozess innerhalb der Bulkphase.<sup>[230 S. 23]</sup> Eine starke Neigung zur Verflüchtigung konnte für die neuen hochmolekularen AO jedoch durch Bestimmung ihrer Dampfdrücke zwischen 30 und 310 ° ausgeschlossen werden. Prinzipiell ist neben dem Verlust des vollständigen AO auch eine vorherige Degradation des entsprechenden Moleküls möglich, die u. a. zu den in Abbildung 4-27 gezeigten Oxidationsspots geführt hat.

## 4.7. Einfluss des molekularen Designs

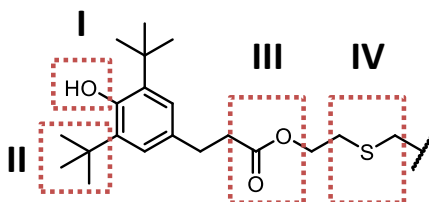
Prinzipiell unterscheiden sich die neu entwickelten AO in ihrer Kernstruktur, wobei die funktionellen Gruppen der primären/sekundären AO-Funktionalitäten sukzessive an diesen Kern addiert werden (Abbildung 4-28). Dies ermöglicht zum einen die hoch angestrebten Molekulargewichte um  $1000 \text{ g mol}^{-1}$ , um eine geringe Flüchtigkeit des Stabilisators selbst zu erreichen, zum anderen kann über das angewandte Syntheseverfahren eine hohe Varietät durch Wahl der vinyl-/allylischen Ausgangsverbindungen generiert werden. Neben dem autosynergistischen Verhalten der primären und sekundären AO-Funktion ermöglichen Alkylseitenketten eine gute Verträglichkeit in der unpolaren PP-Phase.



**Abbildung 4-28:** Strukturelle Eigenschaftsbesonderheiten der neuen hochmolekularen Stabilisatoren.

#### 4.7.1. Betrachtung degradationsanfälliger Strukturmerkmale

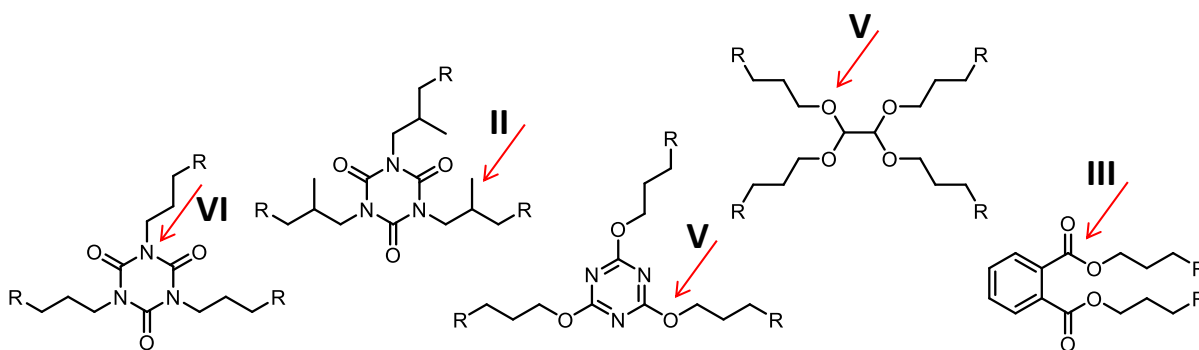
Die synthetisierten AO bestehen aus definierten funktionellen Seitenketten bei unterschiedlichen Kernstrukturen. Die für den thermo-oxidativen Abbau sensiblen funktionellen Strukturbestandteile der AO sind beispielhaft in Abbildung 4-29 markiert.



**Abbildung 4-29:** Funktionelle Struktureinheit der Seitenketten mit thermo-oxidativ anfälligen Gruppen.

- I) Abspaltung von Wasser nach Dehydratisierung unter Ausbildung einer C=C-Doppelbindung. Weiterhin Bildung einer Carbonylgruppe durch Reaktion der C=C-Doppelbindung mit Sauerstoff (siehe Schema 2-9, S. 15).
- II) Startradikalbildung an seitenständigen Methylgruppen mit thermischer Abspaltung
- III) Spaltung der Estergruppen durch Wasser der Dehydratisierung (selbstinduzierte Hydrolyse).
- IV) Oxidative Spaltung der Sulfidgruppen unter Bildung von Sulfen- und Sulfonsäuren (siehe Schema 2-10, S. 17).

Neben den klar definierten Seitenketten der AO erlangen für die umgesetzten Kernstrukturen (Abbildung 4-30) folgende degradationsanfällige Strukturelemente Bedeutung:



**Abbildung 4-30:** Thermo-oxidativ anfällige Molekülelemente der Kernstrukturen.

- V) Säurekatalysierte Etherspaltung nach Umsetzung der Sulfidgruppen zu Sulfen- und Sulfonsäuren. Auch thermische Spaltung der Alkoxygruppen.
- VI) Thermo-oxidativer Abbau der tertiären Amin-Gruppen.

Die H-Abstraktion des sterisch gehinderten Phenols unter Carbonylausbildung erfolgt im Rahmen der Radikal-Inhibierung. Eine thermische Eliminierung der Methylgruppen **II** findet i. d. R. erst bei sehr hohen Temperaturen statt, die den Anwendungsfall weit übersteigen (s. auch TGA-Ergebnisse, S. 80).

Etherbindungen **V** zwischen Alkylbindungen können nach WIEBEL i. d. R. nicht durch Sauerstoffangriff gespalten werden.<sup>[231 S. 14]</sup> Jedoch sind sie anfällig gegenüber säurekatalysierten, nukleophilen Substitutionsreaktionen. Die mögliche Abspaltung des sterisch gehinderten Phenolester-Restes infolge der Sulfoxid- und anschließender Säure-Bildung ist mechanistisch bedingt unausweichlich. Die Säurekatalysierte Spaltung der Etherbindungen **V** wird wiederum aus der Hydroperoxid-Zersetzungsaktivität der sulfidischen Einheiten **IV** unter Ausbildung der Sulfen/Sulfonsäuren induziert. In der Langzeit-Wärmebehandlung erscheinen demnach vor allem das Glyoxalbisacetal mit seinen vier Etherbindungen sowie das trimere Triallylcyanurat-Derivat anfällig, sodass eine Dealkylierung während der Ofenlagerung in Betracht gezogen werden muss. Ähnlich verhält es sich mit den Estergruppen. Vor allem die zum Phenol-Präkursor zusätzlichen zwei Estergruppen **III** der Kernstruktur auf Basis von Diallylphthalat **16** sind anfällig bzgl. einer frühzeitigen Degradation des entsprechenden Stabilisators **23**.

#### 4.7.2. Bewertung der molekularen Design-Aspekte

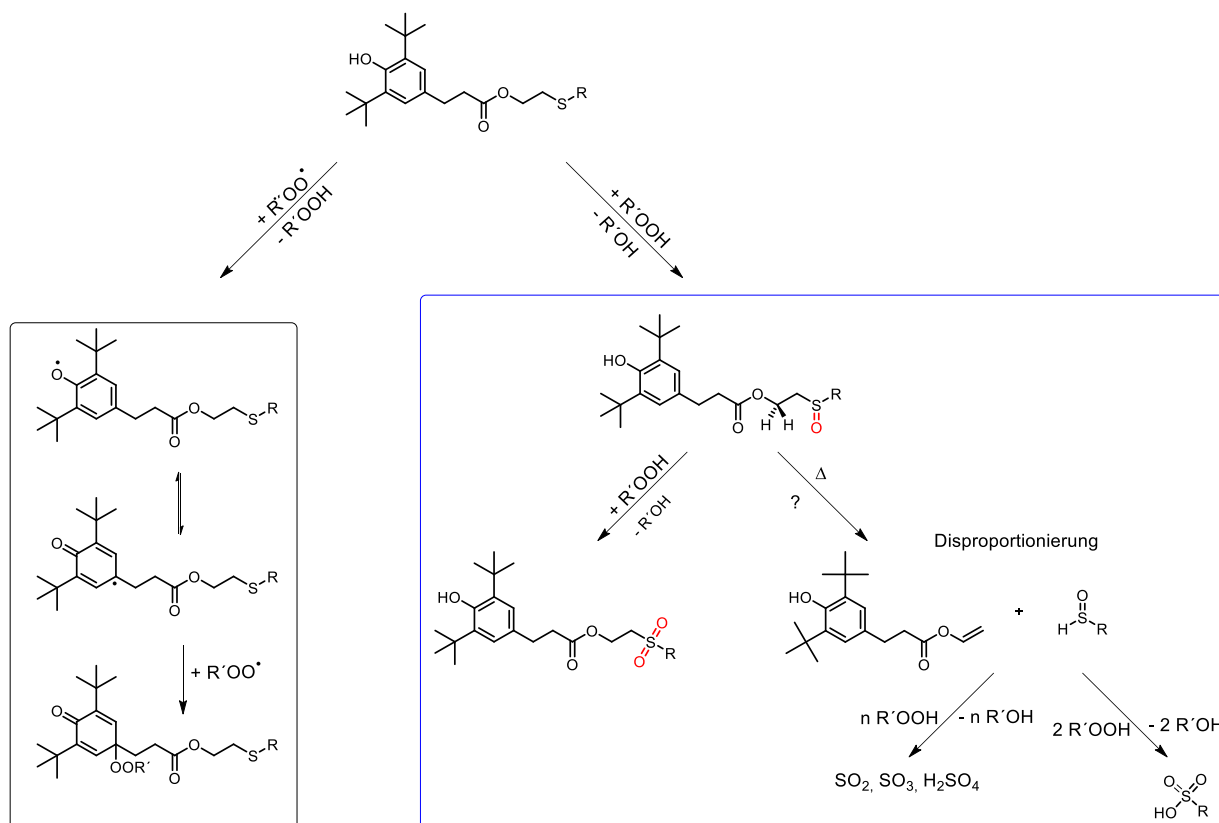
BEIßMANN ET AL. bezeichnen die Hydrolyse der Esterbindung von AO-18<sup>[24 S. 119]</sup> in Wasser als favorisierte Abbaureaktion.<sup>[159]</sup> Demnach wird die Effektivität des AO herabgesetzt. Weiterhin berichten BEIßMANN ET AL. von einem Anstieg der Löslichkeit gebildeter Abbauprodukte von AO-18 mit freien Hydroxylgruppen in Wasser. AO-18 ist für Anwendungen in Wasserapplikationen entsprechend weniger gut geeignet. Durch die Verwendung des gleichen phenolischen Präkursors in den neu entwickelten AO auf Basis des Metilox-Methylesters unterliegen auch sie einer gewissen Hydrolyselabilität. Eine Hydrolyse wird neben dem Medium, dem das Polymer ausgesetzt ist, weiterhin durch mögliche Dehydratisierungsreaktionen der Phenole ausgelöst. Das molekulare Design von AO hängt folglich nicht zuletzt auch von ihrem Einsatzspektrum ab. Es ist jedoch abzuwägen, inwieweit eine gewisse Anfälligkeit in der Molekularstruktur einen ökonomisch begünstigten Syntheseweg sowie die Gebrauchsphase des Polymers durch mögliche

---

Abbauprodukte des AO beeinträchtigt. So lassen sich nachteilige funktionelle Gruppen wie die Esterbindung des phenolischen Präkursors im Rahmen der Synthese nicht gänzlich ausschließen, um entsprechende Einheiten miteinander verknüpfen zu können. Besonders bevorzugt ist an dieser Stelle jedoch die Thiol-En-Reaktion zur Einführung der sulfidischen Komponente, da sie aufgrund der Click-Reaktion mit keiner weiteren funktionellen Gruppe einhergeht, die möglicherweise einen negativen Effekt auf die AO-Performance ausübt. Die Sulfidgruppen befinden sich dabei aufgrund der guten Performance-Ergebnisse in einem ausreichenden räumlichen Abstand zum Phenol. Ein ungünstiges Molekulardesign mit dem Schwefel in 4-Position zum Phenol, wie u. a. von WANG ET AL. publiziert (s. Abschnitt 2.7.3, S. 34, Schema 2-20),<sup>[116]</sup> liegt in den neuen AO nicht vor. Über die multifunktionalen Kern-Bausteine können sukzessive die für die Inhibierung der Autoxidation verantwortlichen AO-Einheiten addiert werden. Dies führt insbesondere zu den erwünscht hohen Molekulargewichten  $> 1000 \text{ g mol}^{-1}$ . Dennoch sind eindeutige Performance-Unterschiede der AO offensichtlich, die dem molekularen Design zu Grunde liegen. Während die funktionellen Seitenketten der AO stets gleich aufgebaut sind, trägt die jeweilige Kernstruktur entscheidend zur antioxidativen Performance bei. Vor allem der auf TAIC basierte Kern in Verbindung **24** übt einen signifikanten Einfluss auf die AO-Performance aus.

#### 4.7.3. Mechanistische Betrachtung der AO

Der strukturelle Aufbau der neuen Synthese-AO gleicht in der atomaren Anordnung der sterisch gehinderten Phenol- zur Thioether-Einheit in gleicher Weise dem kommerziellen Vergleich AO-25 **V1** (einfach betrachtet). Sowohl die neuen Synthese-AO als auch das AO-25 **V1** basieren auf einer Metilox-Einheit, gefolgt von zwei Methylgruppen und der anschließenden Thio-Einheit mit entsprechendem Rest. WANG ET AL. schlagen für **V1** einen möglichen Mechanismus der Autoxidation-inhibierenden Degradation nach Schema 4-11 vor, der entsprechend auch für die neu entwickelten AO relevant ist.<sup>[116]</sup>

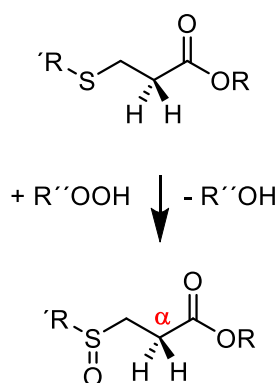


**Schema 4-11:** Möglicher Mechanismus der Degradation der neuen Synthese-AO (links: Radikal-Inhibierung, rechts: Hydroperoxid-Zersetzung).<sup>[116]</sup>

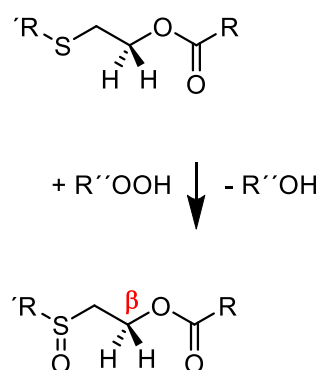
Prinzipiell scheinen beide Mechanismen (Radikal-Inhibierung und Hydroperoxid-Zersetzung) aufgrund identischer Strukturmerkmale im Aufbau der Moleküle sowie nach den Literatur bekannten Degradationsmechanismen auch analog für die neuen Synthese-AO postulierbar zu sein.

MAIER und SCHILLER beschreiben die Degradation sekundärer Antioxidantien hauptsächlich durch Thermolyse des thermisch instabilen Sulfoxids zur Sulfensäure.<sup>[24 S. 19-20]</sup> Nachfolgende Oxidationsreaktionen führen zur Ausbildung von sauren Spezies in Form von anorganischen schwefelhaltigen Säuren als Primärspezies sowie von Sulfoxiden. Insbesondere die gebildeten Primärspezies sind in der Lage, Hydroperoxide überstöchiometrisch zu zersetzen (s. Abschnitt 2.5.2 Sekundäre Antioxidantien). Dahingehend ist jedoch anzumerken, dass sich die Degradation der in Schema 4-11 gezeigten Verbindung (blauer Kasten) zur Degradation von Thiodipropionaten wie u. a. DLTPD in der Reaktivität der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Wasserstoffatome unterscheidet (Schema 4-12).

### Thiodipropionat



### Synthese-AO



← Aktivität α H-Atom > β H-Atom

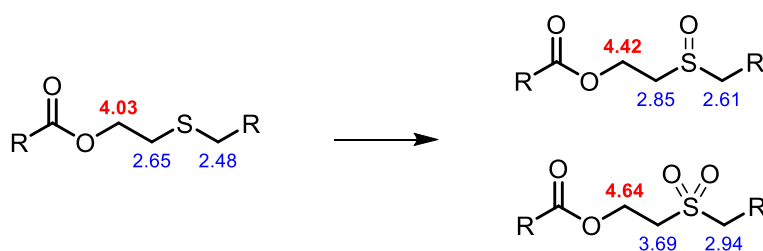
**Schema 4-12:** Struktureller Aktivitätsunterschied zwischen α-H-Atom und β-H-Atom eines Thiodipropionats (links) und den neu entwickelten AO (rechts) nach 1. Autoxidation des Sulfids.

Prinzipiell ist mit einer höheren Aktivität des α-H-Atoms aufgrund der benachbarten Ester-Carbonylgruppe auszugehen. Der Reaktivitätsunterschied kann als Schlussfolgerung möglicherweise einen Einfluss auf die antioxidative Wirksamkeit bzw. kinetische Hemmung der Hydroperoxid-Zersetzung haben. Der Einfluss des α- bzw. β-H-Atoms kann jedoch schwer abgeschätzt werden. Dennoch kann analog zu WANG ET AL. von einem gleichen Degradationsmechanismus der neuen AO ausgegangen werden.<sup>[116, 118]</sup>

#### 4.7.4. Abbauanalyse durch Alterung in Modellschubstanz

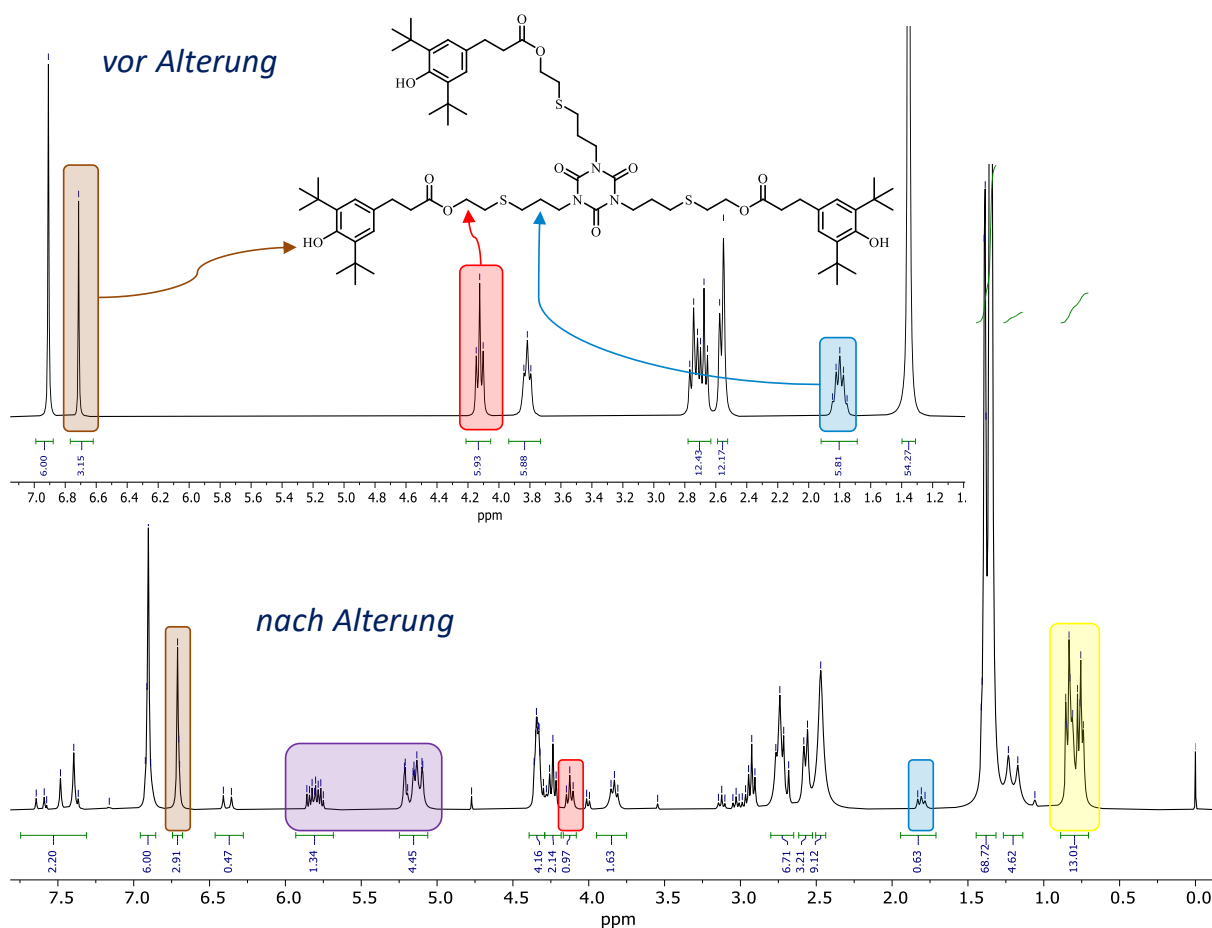
Zur Bestätigung der intrinsischen AO-Aktivität wurde beispielhaft das trimere AO TAIC3S3Ph **24** in Squalan gealtert und NMR spektroskopisch untersucht. Die Analyse von Abbauprodukten durch Ausschütteln des gealterten Polymers mit Acetonitril und anschließender HPLC-MS-Analyse misslang aufgrund der geringen Anteile an AO. Aufgrund der komplexen Abbau- und Inhibierungsreaktionen konnte auch die NMR-Analyse nur rein qualitativ erfolgen. Aus Squalan lassen sich die AO-Abbauprodukte leicht extrahieren. Wie PP kann Squalan nur unpolare Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den Stabilisatoren ausbilden. Seine chemische Struktur ähnelt stark der Struktur von Polypropylen (s. Abschnitt 4.6.1), wodurch ein ähnlicher Oxidationsmechanismus zu erwarten ist. Anhand der simulierten chemischen Verschiebung der Methylenprotonen konnte zunächst auf die zu erwartende Oxidation des Sulfids rückgeschlossen werden:





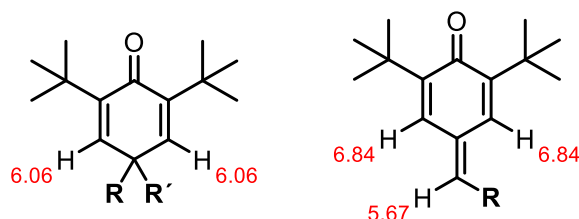
**Schema 4-13:** Relevante Verschiebung benachbarter Methylenprotonen durch Oxidation des Thioethers (rot).

Abbildung 4-31 zeigt die mit DMSO- $d_6$  extrahierten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von TAIC3S3Ph **24** vor der Alterung (oben) sowie nach 30 Tagen Alterung (unten). Hierbei handelt es sich um die synthetischen Spektren, bei denen aus Gründen der Übersichtlichkeit restliche Squalan- und Lösemittelsignale weitgehend ausgeblendet wurden. Das Originalspektrum befindet sich im Anhang (S. 192).



**Abbildung 4-31:** Synthetische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von TAIC3S3Ph **24** (oben) sowie nach 30 Tagen Alterung (Umluft-ofen,  $150^\circ\text{C}$ ) in Squalan (unten).

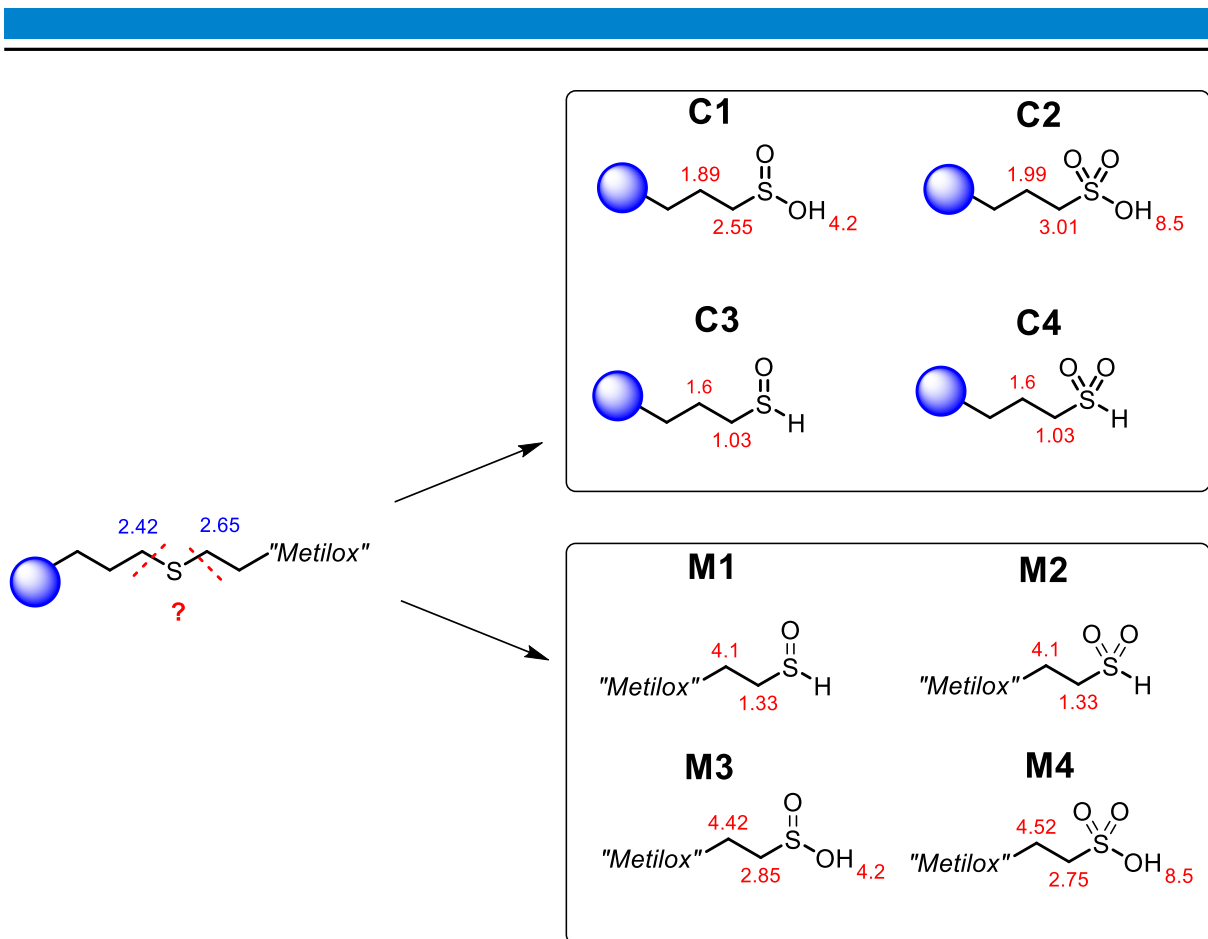
Zunächst konnte durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse die phenolische Radikal-Inhibierung durch Abnahme des OH-Protonensignals bei 6,71 ppm (braun hinterlegt) bestätigt werden. Gleichzeitig treten aufgrund der Keton-Bildung neue Singulett-Signale der beiden Aromaten-Protonen (Abbildung 4-31 bzw. Abbildung 4-32) im Tieffeldbereich um etwa 6,4 sowie 7,4 ppm auf. Diese konnten weiterhin durch das 2D-COSY-Spektrum (Anhang, S. 192) den phenolischen Abbauprodukten zugeordnet werden. Die primäre phenolische AO-Aktivität konnte bestätigt werden.



**Abbildung 4-32:** Identifizierte Ketone nach Radikal-Inhibierung des ehemaligen Phenols unter Angabe der simulierten aromatischen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung.

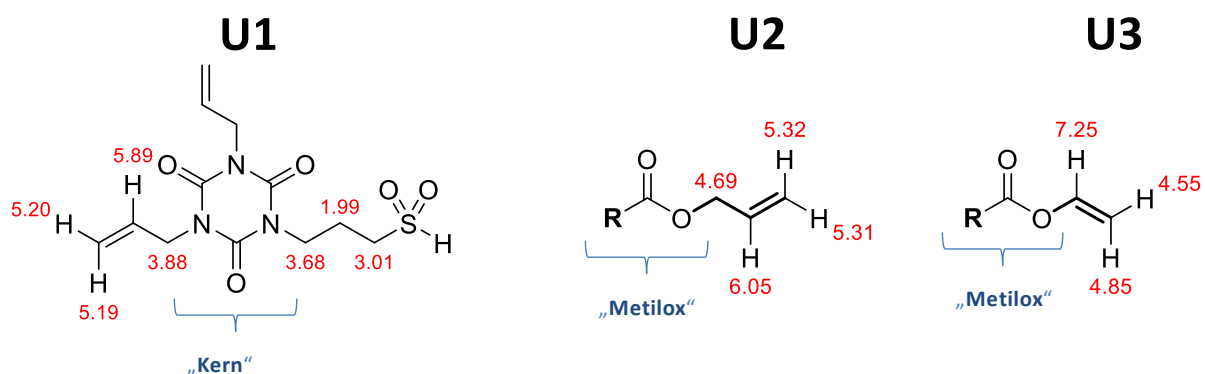
Der generelle Mechanismus der Thioether-Oxidation ist für Thiodipropionate bekannt und korreliert aufgrund der in den Hochfeldbereich verschobenen Methylenprotonen um 4,0–4,2 ppm (Abbildung 4-31, rot hinterlegt) ebenfalls mit den Literaturangaben.<sup>[11 S. 44-47, 53, 54, 57]</sup> Somit kann auch die sekundäre AO-Funktionalität bestätigt werden.

Von besonderem Interesse ist im Rahmen der Hydroperoxid-Zersetzung die Stelle des Bindungsbruchs am Schwefel, da leichtflüchtige sulfidische Oxidationsprodukte weitgehend vermieden werden sollen. Prinzipiell kann die Spaltung auf Seiten des Metilox-Esters oder des Kerns vonstattengehen (Schema 4-14). Dabei ist der erste Bruch auf Seiten des Metilox-Esters wünschenswert, um während der Gebrauchsphase möglichst lange die flüchtigen, niedermolekularen S-Oxide am höhermolekularen Moleküllern zu binden.



**Schema 4-14:** Mögliche Bindungsbrüche nach Oxidation des Sulfids unter Angabe der simulierten chemischen  $^1\text{H}$ -NMR-Protonenverschiebung.

Abbildung 4-33 zeigt identifizierte Abbauprodukte der ungesättigten Gegenstücke nach der sulfidischen Intermediat-Thermolyse.



**Abbildung 4-33:** Ungesättigte Abbauprodukte nach Thermolyse der sulfidischen Oxidationsprodukte unter Angabe der simulierten chemischen  $^1\text{H}$ -NMR-Protonenverschiebung.

---

Gemäß Abbildung 4-33 können die Sulfon/Sulfoxid-Intermediate sowohl am hochmolekularen Kern als auch am phenolischen Metilox-Rest abgespalten werden. Die 2D-COSY-Analyse offenbarte jedoch starke Wechselwirkungen der Ester-Methylenprotonen von **U2** bei 4,3 ppm mit benachbarten ungesättigten Protonen um 5 und 6 ppm (s. 2D Spektrum, S. 192). Dies korreliert mit den Abbauprodukten **C3** bzw. **C4**, die um 0,8 ppm stark ausgebildete Triplets aufweisen (Schema 4-14 bzw. Abbildung 4-31, gelb hinterlegt). Entsprechend sind die Verbindungen **C3/C4** und ihr Gegenstück **U2** als Primärprodukte zu identifizieren. Nach der Thermolyse der Sulfoxid-/Sulfon-Spezies am Kern resultiert via Verbindung **U1** wieder das nahezu ursprüngliche TAIC-11-Molekül mit seinen ungesättigten Allylprotonen um 5 und 6 ppm (Abbildung 4-31, lila hinterlegt). Daneben zeigen sich Protonen von **U3** im Tieffeldbereich um 7,5 ppm sowie neue Signale um 1,2 ppm, die den Verbindungen **M1/M2** zugeordnet werden können.

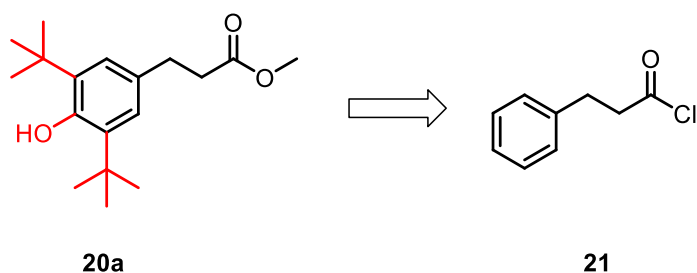
### Fazit

Sowohl die primäre als auch die sekundäre AO-Funktionalität konnte durch Alterung des Beispiel-AO auf Basis von TAIC 11 in der Modellsubstanz Squalan nachgewiesen werden. Es kann weiterhin festgehalten werden, dass der Bindungsbruch prinzipiell sowohl auf der Metilox- als auch auf der Kern-Seite vonstattengeht. Über die <sup>1</sup>H-NMR- und 2D-COSY-NMR-Analyse ließ sich jedoch eine bevorzugte Position der sulfidischen Oxidationsprodukte auf der Kern-Seite identifizieren. Entsprechend werden deren Migration und Verflüchtigung durch längere Bindung an den höhermolekularen Kern gemindert. Auch die Geruchsbildung in Form schwefliger Abbauprodukte nimmt demnach erst in einem fortgeschrittenen Alterungsstadium zu, wenn diese auch vom Kern thermolytisch abgespalten werden.

## 4.8. Untersuchung des peroxidolytischen Kern-Einflusses

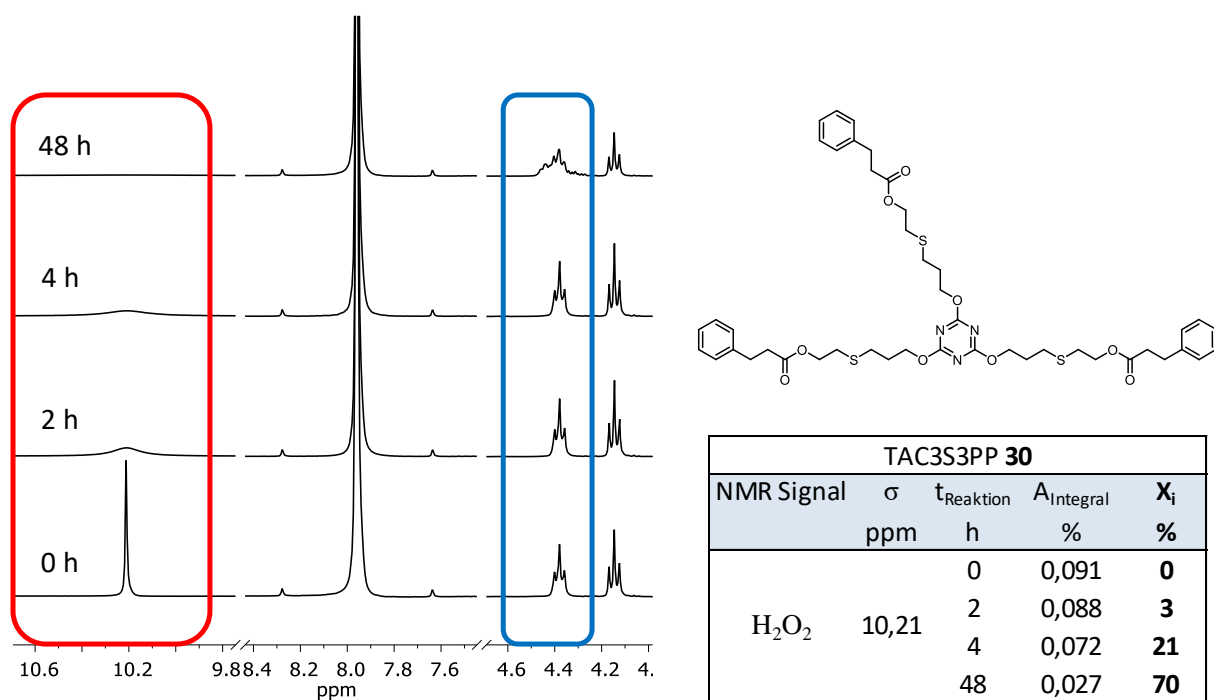
Für die Langzeit-Autoxidationsinhibierung des Polymers ist die mögliche Tiefe der Thioether-Oxidation essenziell, da mit der Höhe der Oxidationsstufen die mögliche Zersetzungsmenge an Hydroperoxiden ansteigt. Für die Analyse der katalysierten Hydroperoxid-Zersetzung des Kerns des offensichtlich effektiven trimeren AO TAIC3S3Ph **24** wurden die beiden trimeren Konstitutionsisomere auf Basis von TAIC und TAC strukturell modifiziert. Gemäß Schema 4-15 wurde das Metilox **20a** durch das 3-Phenylpropionsäurechlorid-Derivat **21** ausgetauscht und an die sulfidischen Vorstufen TAIC3S **7** und TAC3S **16** Säure verestert. Anhand dieser sekundären AO lässt sich die Carbonylgruppenaktivität des Kerns ohne den phenolischen Einfluss evaluieren.

Weiterhin kann hierdurch erneut die Hydroperoxid-zersetzende Aktivität der Sulfidbindung ohne den phenolischen Einfluss bestätigt werden.

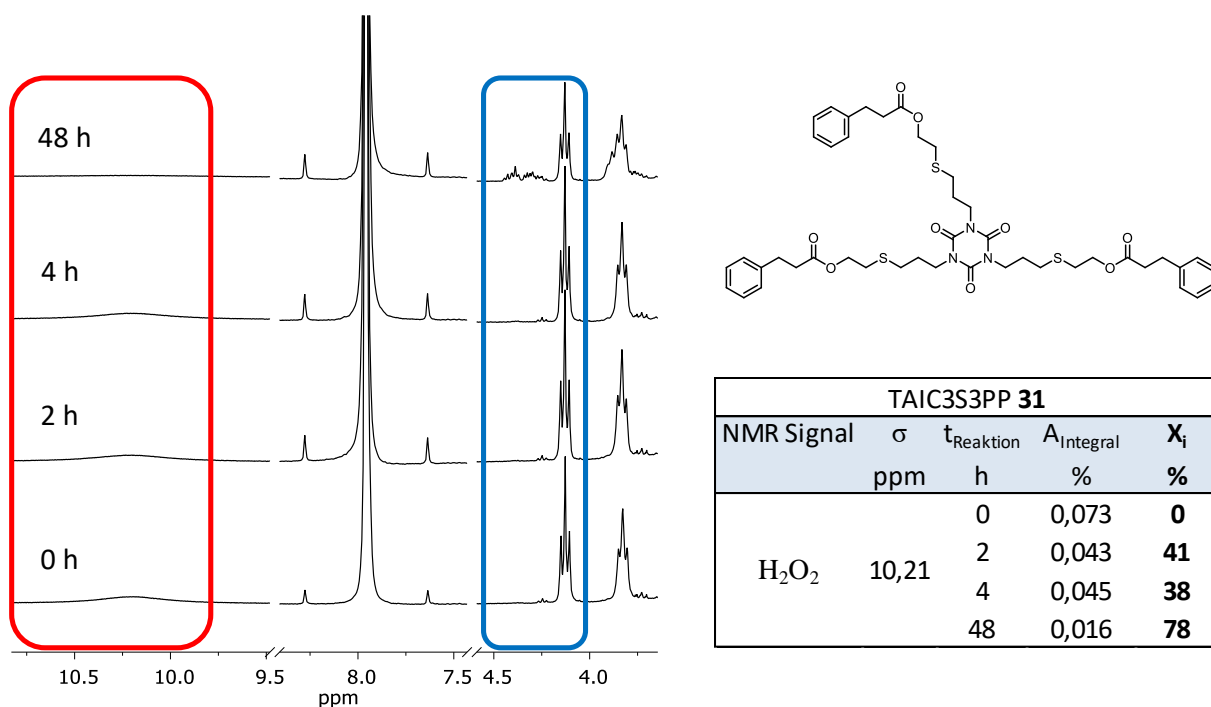


**Schema 4-15:** Substitution von Metilox **20a** (links) gegen sein 3-Phenylpropionsäurechlorid-Derivat **21** (rechts).

Abbildung 4-34 und Abbildung 4-35 geben zusammengefasst den Umsatzverlauf an Wasserstoffperoxid für die beiden Konstitutionsisomere auf Basis von TAC3S3PP **30** und TAIC3S3PP **31** wieder.

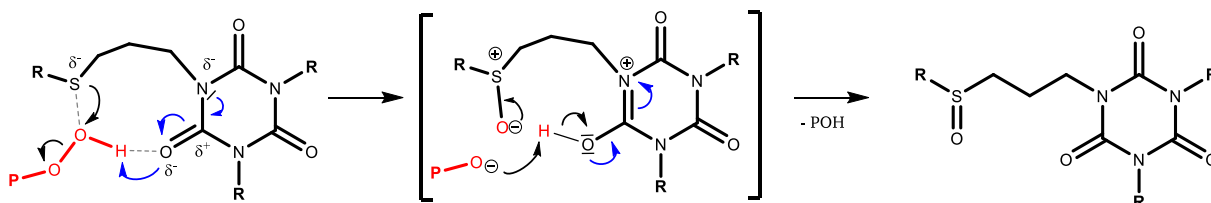


**Abbildung 4-34:** NMR-Verlauf sowie integrale Flächenänderung und Umsätze des Wasserstoffperoxid-Test für TAC3S3PP **30**.



**Abbildung 4-35:** NMR-Verlauf sowie integrale Flächenänderung und Umsätze des Wasserstoffperoxid-Test für TAIC3S3PP **31**.

Die Analyse mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Test bestätigt die Annahme, dass die elektrophilen Carbonyl-Sauerstoffe des TAIC-Kerns mit ihrem induktiven  $-I$ -Effekt die Hydroperoxid-Zersetzung von **24** katalysieren. Gemäß dem postulierten Mechanismus aus Schema 4-16 verschiebt das tertiäre Amin als partiell negativ geladenes Nucleophil ( $\pi$ -Donor) intramolekular seine Elektronen zum benachbarten Carbonyl-Kohlenstoff, der wiederum infolge seiner partiell positiven Ladung den Carbonyl-Sauerstoff aktiviert, der ein Proton des Hydroperoxids abspaltet. Das Hydroperoxid wird nucleophil vom Schwefel des Thioethers angegriffen. Infolge des ionischen Übergangszustandes und der entsprechenden Ladungen der beteiligten Reaktanden erfolgt der Ladungsausgleich durch Elektronenübertragung. Hierbei abstrahiert das verbliebene Alkoholat-Anion das ehemalige Hydroperoxid-Proton vom Isocyanurat-Alkohol, der aufgrund der energetisch günstigen Mesomeriestabilisierung wieder in seinen Ursprungszustand zurückkehrt.



**Schema 4-16:** Mögliche peroxidolytische Hydroperoxid-Zersetzung durch Carbonyl-Sauerstoffatome des TAIC-Kerns.

---

Die peroxidolytische Eigenschaft von TAIC, die wiederum den Autosynergismus des sulfidischen Präkursors TAIC3S **7** katalysieren kann, konnte auf Grundlage von TAIC3S3PP **31** für den bifunktionellen Stabilisator TAIC3S3Ph **24** bestätigt werden. Sie folgt offensichtlich dem nach Schema 4-16 angenommenen mehrgliedrigen Übergangszustand und ist ein weiteres Indiz für die effektive thermo-oxidative Langzeit-Stabilisierung des PP. Das Konstitutionsisomer zu TAIC3S3PP **31** auf Basis von TAC verfügt hingegen nicht über Carbonyl-Sauerstoffe, die Umsetzung an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erfolgt entsprechend langsamer. Abbildung 4-34 bzw. Abbildung 4-35 zeigen weiterhin die Methylenprotonen neben dem Ester-Sauerstoff-Atom, die infolge der Sulfid-Oxidation weiter in den Tieffeldbereich verschoben werden (blau umrandet). Die Verschiebung ist insbesondere bei höheren Umsätzen nach 48 h offensichtlich und bestätigt erneut die sekundäre AO-Effektivität der neuen Verbindungen.

Die beobachteten Ergebnisse korrelieren mit Untersuchungen und Annahmen von KÚDELKA ET AL. sowie RICHAUD ET AL. und SCOTT.<sup>[56, 232, 233]</sup> Sie machen für sekundäre AO wie u. a. DSTDP oder DLTPD ebenfalls eine peroxidolytische Katalyse von Hydroperoxiden aufgrund der elektronegativen Estercarbonylgruppen der AO verantwortlich. Dabei beschreiben sie ebenfalls die favorisierte Hydroperoxid-Zersetzung durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Carbonylgruppen, wodurch wiederum tiefere Oxidationsgrade des Sulfids unter erhöhtem Peroxid-Verbrauch erreicht werden können.

### Fazit

Die elektronegativen Atome des TAIC-Kerns prädestinieren die Struktur als Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen im Rahmen eines Keto-Enol-Gleichgewichts. Der peroxidolytische Katalysevorteil konnte im Vergleich mit seinem TAC-Konstitutionsisomer über einen Wasserstoffperoxid-Test bestätigt werden, wodurch sich diese Verbindungen besonders gut als Basis für sekundäre AO verwenden lassen. In zukünftigen Arbeiten sollte jedoch noch das dritte Isocyanuratderivat auf Basis von TMAIC dem Test unterzogen werden, um weiterhin die sterische Carbonylgruppenabschirmung unter verminderter Peroxid-Zersetzung durch seine Methylgruppen zu bestätigen.

---

## 5. Zusammenfassung

---

Ziel dieser Dissertation war die Identifizierung eines leistungsfähigen und ressourcenschonenden Syntheseverfahrens zur Herstellung zeitgemäßer und bifunktioneller AO. Dieses sollte sich an den Prinzipien von *Green Chemistry* orientieren und in der Lage sein, die heute noch gültigen ökologisch und ökonomisch veralteten Syntheseverfahren aus den 1960er bis 1990er Jahren abzulösen. Eine komplexe Herausforderung bestand zunächst in der Entwicklung eines rationalen Molekül-Designs, um optimierte und zukunftsfähige Moleküleigenschaftsbeziehungen der AO zu generieren. Der Blick des Molekül-Designs fokussierte auf hochmolekulare Verbindungen, die die bekannten Nachteile der bisher eingesetzten Stabilisatoren vermeiden. Der Nachteil kommerzieller Stabilisatoren liegt u. a. in einem niedrigen Molekulargewicht unter  $1000 \text{ g mol}^{-1}$ , das nachgewiesen eine Zellgängigkeit<sup>[5]</sup> beim Menschen ermöglicht und somit zukünftigen REACH-Restriktionen unterliegen kann. Darüber hinaus neigen sie zur Migration und Verflüchtigung aus der Polymermatrix. Die Notwendigkeit zeitgemäßer Stabilisatoren gewinnt weiterhin durch ihre begrenzte Wirkungsdauer in der thermo-oxidativen Langzeit-Stabilisierung von Polymeren an Relevanz. Es ist bekannt, dass phenolische und sulfidische AO zusammen ein synergistisches Verhalten zeigen.<sup>[48, 49]</sup> Dabei ermöglichen insbesondere die sekundären Thiosynergisten eine Ausweitung der thermo-oxidativen Beständigkeit der Polymere. Im Rahmen der Arbeit wurden gezielt bifunktionale AO mit einem hohen Sulfidgehalt entwickelt und über das neue Verfahren synthetisiert.

Das in dieser Arbeit entwickelte Syntheseverfahren beruhte auf der Basis der Thiol-En-Click-Reaktion, eine überwiegend in Querschnittsdisziplinen verwendete Vernetzungsreaktion von Allyl- bzw. Vinyl-Verbindungen mit Thiolen. Die gezielte Addition von Mercaptoethanol an ungesättigte, multifunktionale Vinyl-/Allyl-Verbindungen erwies sich in der Synthese der komplexen und hochmolekularen AO als besonders effektiv. Es konnten für die sulfidischen Zwischenstufen entsprechend hohe Atomeffizienzen von bis zu 100 %, bei E-Faktoren um  $E \approx 0$  erzielt werden. Die so generierten Thioether-Präkursoren wurden im Folgeschritt mit dem sterisch gehinderten Phenolgruppe-tragenden Methylester Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoat in der Schmelze umgeestert. Im Labormaßstab wurde in der zweiten Reaktionsstufe eine Atomeffizienz zwischen 92 und 95 % bei E-Faktoren zwischen 0,3 und 17 erzielt. Mittels des zweistufigen Syntheseverfahrens konnte eine neue Gruppe zeitgemäßer komplexer und oligomerer Stabilisatoren mit Molekulargewichten bis zu  $1608 \text{ g mol}^{-1}$  generiert werden. Dabei gelang es, ein molares Gleichgewicht zwischen phenolischen und sulfidischen Inhibitionseinheiten im Molekül zu erreichen. Der hohe Sulfidanteil trug dabei maßgeblich zu einer Expansion der thermo-oxidativen Langzeit-Stabilisierung bei.



---

Im Rahmen der Strukturcharakterisierung zeigte die Dampfdruckbestimmung mittels TGA bis zu 300 °C sehr geringe Volatilitäten der neuen Stabilisatoren. Die Zersetzungstemperaturen lagen bei  $T_{5\%} > 300$  °C. Trübungsuntersuchungen in PP-Modellsubstanz (Squalan) belegten unterschiedliche Löslichkeiten der neuen AO. Gute Löslichkeiten konnten insbesondere für die trimeren Cyanurat-Verbindungen identifiziert werden.

Die Effizienzbetrachtung der AO erfolgte über ein beschleunigtes Alterungsverfahren bei erhöhter Temperatur (Umluftofen, 150 °C) in einer Polypropylenmatrix. Die Evaluierung des Alterungsfortschritts wurde anhand bewährter Prüfverfahren (OIT, MVR, FTIR, YI, Bruchdehnung) durchgeführt. Hierbei konnte, im Vergleich zu einem strukturell am naheliegendsten niedermolekularen Standard, eine verbesserte thermo-oxidative Langzeitwirkung der neuen Stabilisatoren erreicht werden. Über kontinuierliche OIT-Messungen während der Alterung wurden ferner die Abbauraten der Stabilisatoren bestimmt und evaluiert. Ebenso erfolgte der Effizienzvergleich der neuen Stabilisatoren über die Bestimmung der Aktivierungsenergien  $E_A$  nach Arrhenius. Die  $E_A$  drückt dabei die erforderliche Mindestenergie zur Oxidation des Polymers aus. Sie ist umso höher, je länger die durch OIT-Messung bestimmte Induktionsperiode durch ein entsprechendes AO expandiert werden kann. Die Ergebnisse der totalen Analytik korrelieren untereinander und zeigen eine besonders hohe Effizienz für das trimere TAIC-basierte AO auf, das eine Ofenstandzeit von etwa 2000 h ermöglichte ( $w_{AO} = 0,3\%$ ). Analoge Untersuchungen in Talkum-gefülltem PP, als weitere relevante und ressourcenschonende Anwendungsmatrix dieser Stabilisatoren, konnten die besondere Effizienz dieser Verbindung bestätigen.

Ein Effizienzvergleich mit zwei weiteren TAIC-Derivaten in PP bekräftigte einen signifikanten Einfluss der trimeren Kernstruktur auf die AO-Effektivität. Das Verständnis des Wirkmechanismus bifunktioneller AO in Bezug auf ihr Molekül-Design ist nach wie vor unzureichend. Im Rahmen der Arbeit wurde ein tieferes Verständnis für die Moleküleigenschaftsbeziehungen erlangt. Infolge der herausragenden Performance der TAIC-basierten Verbindung wurden zwei phenolfreie Derivate dieser Verbindung synthetisiert und es erfolgte eine Untersuchung des Einflusses der Kernstruktur auf die sulfidische AO-Effektivität mittels Hydroperoxid-Test.  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung offenbarten demnach eine schnellere Hydroperoxid-Zersetzung der Carbonylgruppen-enthaltenen TAIC-Verbindung gegenüber ihrem Derivat ohne Carbonylgruppen. Der im Laufe der Arbeit postulierte peroxidolytische Einfluss benachbarter TAIC-Carbonylgruppen zur Sulfidbindung wurde hierdurch bestätigt und korreliert mit Literaturergebnissen zu Thiodipropionaten.<sup>[56, 232, 233]</sup>

---

Im Rahmen der tieferen Analyse des TAIC-basierten AO wurde eine Alterung in der PP-Modellsubstanz Squalan mit nachfolgender  $^1\text{H}$ - bzw. 2D-COSY-NMR-Analyse der thermo-oxidativen AO-Abbauprodukte durchgeführt. Infolgedessen konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass die schwefelhaltigen Abbauprodukte erst mit Beginn der vollständigen Degradation des Moleküls vom hochmolekularen Moleküllern abgespalten werden. Die Geruchsbildung und die Evaporationsneigung von niedermolekularen Schwefelprodukten ließen sich demnach im Vergleich zum kommerziellen Standard stark vermindern.

Zusammenfassend wurde das Ziel dieser Arbeit – optimierte, hochmolekulare und bifunktionelle Antioxidantien zur thermo-oxidativen Langzeit-Stabilisierung von Polypropylen mittels eines effizienten Syntheseverfahrens zu entwickeln – erfüllt. Insbesondere die Thiol-En-Reaktion erwies sich ökonomisch und ökologisch betrachtet als äußerst zweckmäßig. Das entwickelte Syntheseverfahren stellt eine exzellente Möglichkeit dar, dem Bedarf an komplexen, bifunktionellen Antioxidantien in Zukunft Rechnung zu tragen. Die damit neu entwickelten Stabilisatoren sind äußerst effektiv, wenngleich es noch weiterer Forschung bedarf, um das strukturelle Verständnis für diese komplexen Stabilisatoren weiter zu ergründen.

---

## 6. Apparativer Teil

---

### NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden bei 298 K auf einem NANOBA 300 Spektrometer ( $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 75 MHz) von BRUKER aufgenommen. Als deuterierte Lösungsmittel wurden DMSO- $d_6$  sowie  $\text{CDCl}_3$  verwendet, chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben. Als interner Standard der chemischen Verschiebung dient Tetramethylsilan (0 ppm). Die Messung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte Protonen-entkoppelt. Die Spektrenauswertung erfolgte mit der Software MestReNova V 12.0.0-20080.

### FTIR-Spektren (IR)

IR-Spektren wurden auf einem NICOLET 8700 FTIR-Spektrometer mit einer SPECAC Golden-Gate Diamant-ATR-Einheit bzw. im Transmissionsmodus im Bereich von  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Herstellersoftware OMNIC (Version 7.3). Die Zuordnung charakteristischer Peaks erfolgte auf Basis von Literaturangaben.<sup>[137, 219, 220 S. 55-64, 221]</sup>

### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurden auf einer TGA-DSC 1 von METTLER-TOLEDO unter Stickstoffatmosphäre sowie unter synthetischer Luft bei einer Heizrate von  $10\text{ K min}^{-1}$  und jeweils  $50\text{ ml min}^{-1}$  durchgeführt. Die Spektrenauswertung erfolgte mit der Software STARe Version 14.00.

### Oxidations-Induktions-Zeit (OIT)

Die Oxidations-Induktions-Zeit (*Oxidation Induction Time*, OIT) wurde nach DIN EN ISO 11357-6:2013 auf einer TGA-DSC 1 von METTLER-TOLEDO unter isothermen Bedingungen bestimmt. Es wurden jeweils  $\sim 20\text{ mg}$  Granulat in  $100\text{ }\mu\text{l}$  Aluminium-Tiegel ohne Deckel eingewogen. Nach Ende der Aufheizphase mit  $10\text{ K min}^{-1}$  wurde von Stickstoff ( $50\text{ ml min}^{-1}$ ) auf synthetische Luft ( $50\text{ ml min}^{-1}$ , Sauerstoffgehalt  $20,5 \pm 0,5\text{ mol\% O}_2$  in  $\text{N}_2$ ) umgestellt. Für die Auswertung mit der Software STARe Version 14.00, wurde der Onset des Oxidationseintritts zur Bestimmung der OIT herangezogen.

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Schmelzpunkte bzw. Schmelzbereiche ( $T_m$ ) wurden mit einer DSC 822e von METTLER-TOLEDO unter Stickstoffatmosphäre bestimmt. Die Aufheizrate betrug  $10\text{ K min}^{-1}$ , es wurde der zweite Heizlauf für die Auswertung herangezogen. Die Messung erfolgte jeweils in Aluminium-Tiegeln

---

mit Probenmengen von 5-10 mg. Die Spektrenauswertung erfolgte mit der Software STARe Version 14.00.

#### **Schmelzflussindex (MVR)**

Die Bestimmung der Schmelze-Volumen-Fließrate (*Melt Volume Flow Rate*, MVR) erfolgte auf einem Schmelzindex-Prüfgerät vom Typ MI-2 des Herstellers Göttfert. Es wurde nach DIN EN ISO 1133-1 für PP mit einer Prüflast von 2,16 kg bei 230 °C unter Verwendung einer Düse L/D = 8 mm / 2,095 mm gemessen. Die Probenmenge an Granulat betrug jeweils 5 g.

#### **Yellowness-Index (YI)**

Der Gelbheitsgrad wurde mit einem *spectro-guide gloss* Spektralfotometer (BYK-GARDNER) nach ASTM E313-98 an spritzgegossenen Zugprüfstäben bestimmt. Zur Auswertung wurde jeweils der Mittelwert aus Doppelbestimmungen herangezogen.

#### **Bruchmechanik (Bruchdehnung)**

Die Mechanik-Prüfungen wurden an einer zwickiLine Z2.5 Materialprüfmaschine des Herstellers Zwick-Roell nach DIN EN ISO 527-1:2012 durchgeführt. Alle Proben wurden unter Normklimabedingungen von 23 ( $\pm 2$ ) °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 ( $\pm 10$ ) % für 24 h konditioniert und anschließend vermessen. Die Probenkörper wurden in pneumatische Spannbacken eingespannt und eine Vorkraft von 0,5 N angelegt. Die Prüfgeschwindigkeit zur Bestimmung der Bruchspannung lag bei 20 mm min<sup>-1</sup>.

---

## 7. Experimenteller Teil

---

### 7.1. Material und Reaktionsbedingungen

Sämtliche Reaktionen wurden (soweit nicht anders vermerkt) in Standard-Glasapparaturen unter Stickstoffatmosphäre, ausgestattet mit Magnetrührer, Rückflusskühler bzw. mit Kühlfalle und Vakuumanschluss durchgeführt.

Sämtliche Chemikalien und Lösungsmittel wurden (sofern nicht anders gekennzeichnet) aus kommerziellen Quellen (VWR, TCI, Sigma Aldrich u. a.) bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Tonsil® Optimum 210FF Bleicherde wurde freundlicherweise von der Firma Clariant zur Verfügung gestellt. TAC/TAICROS®-M wurde von Evonik Industries zur Verfügung gestellt. Metilox wurde dankenswerterweise von Songwon Industrial zur Verfügung gestellt.

### 7.2. Synthesen

#### 7.2.1. Synthese der Thioether-Präkursoren

##### Allgemeine Vorschrift - Verfahren A

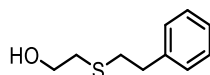
Das Allyl/Vinylgruppe tragende Edukt (Kern) wird mit einem Überschuss an EtSH **2** in Substanz oder in MeOH gelöst/homogenisiert. Unter Rühren bei RT und N<sub>2</sub> werden  $w_{\text{Kat.}} = 0,1\text{--}0,2\%$  Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3** (Irgacure® 819, Photokatalysator, bezogen auf das Allyl/Vinyl-Derivat) zugegeben und die Reaktionslösung für 30–120 min bei  $\lambda = 366\text{ nm}$  belichtet und gerührt. Die Reaktionskontrolle der abreagierenden C=C-Doppelbindungen erfolgt über <sup>1</sup>H-NMR-Analyse. Die Reaktionslösung wird in Lösungsmittel aufgenommen und dreimal mit dest. Wasser gewaschen. Es wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Trockenmittel abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt, die Entfernung noch vorhandener Edukte wie überschüssigem Thiol sowie die weitere Aufreinigung erfolgt bei 60–80 °C unter Hochvakuum.

##### Allgemeine Vorschrift - Verfahren B

Das Allyl/Vinylgruppe tragende Edukt (Kern) wird mit einem Überschuss an EtSH **2** versetzt und durch N<sub>2</sub>-Einleitung für 1 h unter Rühren entgast. Das Reaktionsgemisch wird unter Schutzgasatmosphäre und Zugabe katalytischer Mengen Radikalstarter bei 70–110 °C bis zum vollständigen Abreagieren der C=C-Doppelbindungen gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt über <sup>1</sup>H-NMR-Analyse. Die Entfernung noch vorhandener Edukte, wie überschüssigem Thiol sowie die weitere Aufreinigung erfolgt bei 60–80 °C unter Hochvakuum.

---

7.2.1.1. 2-[(2-Phenylethyl)sulfanyl]ethan-1-ol (STY1S **4**)<sup>[162]</sup>



C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OS

M = 182,28 g mol<sup>-1</sup>

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren A:

Styrol **1** 5,71 g (54,82 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 4,71 g (60,28 mmol, 1,1 Äq), w = 0,1 % Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3**, in MeOH.

DCM 100 ml, dest. Wasser 2 x 50 ml; transparente, nieder-viskose Flüssigkeit.

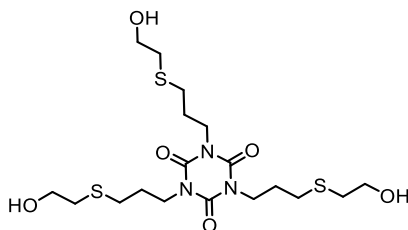
**Ausbeute:** 7,48 g (75 % d. Th.)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*): δ = 7.19-6.94 (m, 5H, -C<sub>arom.</sub>-H); 3.63 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-OH); 2.81 (t, 2H, -C<sub>arom.</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.7 (m, 2H, -C<sub>arom.</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.63 (t, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH); 2.27 (s, 1H, -CH<sub>2</sub>-OH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (76 MHz, Chloroform-*d*): δ = 140.23, 128.54, 128.50, 126.49, 60.30, 36.37, 35.50, 33.22 ppm.

IR (ATR, ν): 3374, 3371, 3026, 2917, 1602, 1495, 1452, 1278, 1224, 1044, 933, 747, 696 cm<sup>-1</sup>.

7.2.1.2. 1,3,5-tris(3-((2-hydroxyethyl)thio)propyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione  
(TAIC3S 7)<sup>[165, 166]</sup>



$C_{18}H_{33}N_3O_6S_3$

$M = 483,66 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren A:

Triallylisocyanurat **11** 5,00 g (20,06 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 9,40 g (120,35 mmol, 6 Äq),  
w = 0,2 % Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3**, in MeOH.

EtOAc 150 ml, dest. Wasser 2 x 50 ml; transparente, mittel-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 8,46 g (87 % d. Th.)

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren B:

Triallylisocyanurat 5,20 g (20,86 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 11,08 g (141,85 mmol, 6,8 Äq), 16 mg  
DCP, 8 h, 105 °C; transparente, mittel-viskose Flüssigkeit.

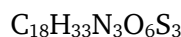
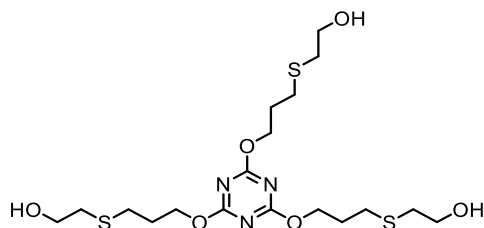
**Ausbeute:** 9,97 g (97 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 3.97 (t, 6H, -N-CH<sub>2</sub>-), 3.66 (t, 6H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH-),  
2.67 (t, 6H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH-), 2.54 (t, 6H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-), 2.58 (s, breit, 3H, -OH), 1.90  
(p, 6H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (76 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 149.13, 60.57, 42.22, 35.40, 29.23, 27.47 ppm.

IR (ATR,  $\nu$ ): 3412, 2920, 2871, 1671, 1456, 1376, 1333, 1284, 1041, 1006, 762, 527  $\text{cm}^{-1}$ .

7.2.1.3. 2,2',2''-(((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(oxy))tris(propane-3,1-diyl))tris(sulfanediyl))tris(ethan-1-ol) (TAC3S **9**)<sup>[168]</sup>



$$M = 483,66 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren A:

Triallylcyanurat **14** 5,00 g (20,06 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 4,78 g (61,18 mmol, 3,05 Äq), w = 0,2 % Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3**, in MeOH.

Aufreinigung unter Hochvakuum; transparente, blass-gelbe und mittel-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 9,1 g (94 % d. Th.)

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren B:

Triallylcyanurat **14** 5,00 g (20,06 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 6,05 g (77,43 mmol, 3,86 Äq), 15 mg DCP, 31 h, 110 °C; transparente, mittelviskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 9,24 g (95 % d. Th.)

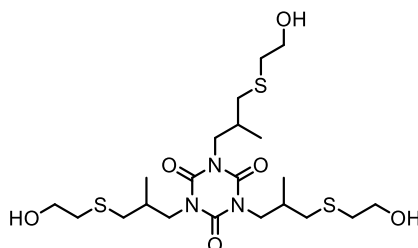
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 4.43 (t, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-), 3.67 (t, 6H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH-), 2.68 (t, 6H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH-), 2.63 (t, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-), 2.32(s, 3H, -OH), 2.01 (p, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (76 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 172.99, 66.78, 60.48, 35.26, 28.69, 28.06 ppm.

IR (ATR,  $\nu$ ): 3392, 2919, 1670, 1456, 1423, 1374, 1333, 1284, 1040, 1005, 936, 762 cm<sup>-1</sup>.



7.2.1.4. 1,3,5-tris(3-((2-hydroxyethyl)thio)-2-methylpropyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione (TMAIC3S **10**)



$C_{21}H_{39}N_3O_6S_3$

$M = 525,74 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren A:

Trimethylallylisocyanurat **15** 5,55 g 19,05 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 8,93 g (114,30 mmol, 6,0 Äq),  
w = 0,2 % Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3**, in MeOH.

Aufreinigung unter Hochvakuum, 60 °C,  $10^{-3}$  mbar; transparente, mittel-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 9,47 g (94 %).

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren B:

Trimethylallylisocyanurat **15** 5,60 g (19,22 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 5,86 g (74,96 mmol, 3,9 Äq),  
56 mg DCP, 8 h, 115 °C; transparente, hell-gelbe und mittel-viskose Flüssigkeit.

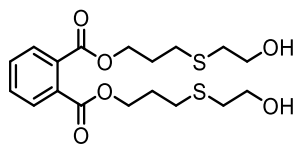
**Ausbeute:** 9,31 g (92 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 4.03 (dd, 3H, -N-CH<sub>2</sub>'-), 3.80 (dd, 3H, -N-CH<sub>2</sub>''-), 3.72 (t, 6H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH-), 2.72 (q, 6H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH-), 2.61 (dd, 3, -S-CH<sub>2</sub>'-CH-), 2.47 (dd, 3H, -S-CH<sub>2</sub>''-CH-), 2.26 (h, 3H, -N-CH<sub>2</sub>-CH-), 1.05 (d, 9H, -CH-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (76 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 149.67, 60.57, 48.12, 37.02, 36.06, 32.36, 17.94 ppm.

**IR** (ATR,  $\nu$ ): 3382, 2958, 2921, 2873, 1675, 1451, 1380, 1313, 1044, 1010, 939, 762  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 7.2.1.5. bis(3-((2-hydroxyethyl)thio)propyl)phthalate (DAP2S 5)<sup>[167]</sup>



$C_{18}H_{26}O_6S_2$

$M = 402,52 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren A:

Diallylphthalat **16** 6,12 g (24,85 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 4,08 g (52,22 mmol, 2,1 Äq),  $w = 0,2 \%$  Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3**, in MeOH.

Aufreinigung unter Hochvakuum,  $60^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  mbar; transparente, blass-gelbe und nieder-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 9,91 g (99 % d. Th.)

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren B:

Diallylphthalat **16** 9,18 g (37,28 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 6,99 g (89,47 mmol, 2,4 Äq), 2 x 40 mg AIBN, 10 h,  $80^\circ\text{C}$ ; transparente, nieder-viskose Flüssigkeit.

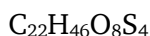
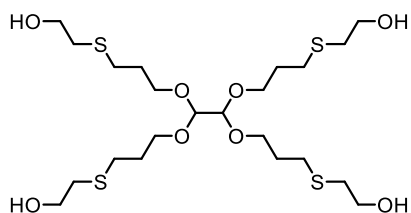
**Ausbeute:** 13,68 g (91 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 7.65$  (dd, 2H, -C<sub>Ring</sub>-C<sub>Ring</sub>**H**), 7.48 (dd, 2H, C<sub>Ring</sub>-CH-**CH**-CH-CH-C<sub>Ring</sub>), 4.35 (t, 4H, -C-O-**CH**<sub>2</sub>-), 3.67 (t, 4H, HO-**CH**<sub>2</sub>-), 2.68 (t, 4H, S-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 2.60 (t, 4H, S-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 2.34 (s, 2H, **H**O-CH<sub>2</sub>-), 1.98 (p, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (76 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 167.53, 131.20, 131.92, 128.90, 64.22, 60.60, 35.17, 28.76, 28.20$  ppm.

**IR** (ATR,  $\nu$ ): 3401, 2954, 1716, 1579, 1446, 1383, 1269, 1066, 1039, 997, 742, 704, 650  $\text{cm}^{-1}$ .

7.2.1.6. 8,9-bis(3-((2-hydroxyethyl)thio)propoxy)-7,10-dioxa-3,14-dithiahexadecane-1,16-diol (TAOE4S **8**)



$$M = 566,84 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren A:

Tetraallyloxyethan **12** 7,00 g (27,52 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 8,80 g (112,63 mmol, 4,1 Äq),  
w = 0,15 % Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3**, in MeOH.

EtOAc 150 ml, dest. Wasser 2 x 50 ml; transparente, gelblich und mittel-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 13,6 g (87 % d. Th.)

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren B:

Tetraallyloxyethan **12** 5,30 g (20,84 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 9,93 g (127,12 mmol, 6,10 Äq),  
105 mg DCP, 100 °C, 2 h + EtSH 1,15 g (23,97 mmol, 1,15 Äq), 3 h, 100 °C; transparente, hell-  
gelbe und mittel-viskose Flüssigkeit.

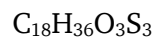
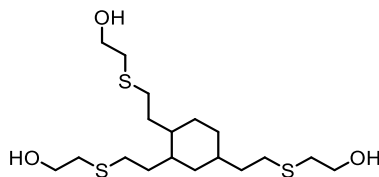
**Ausbeute:** 10,66 g (90 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 4.29 (s, 2H, -CH-CH-), 3.81 – 3.47 (m, 16H, -CH-O-CH<sub>2</sub>-, HO-CH<sub>2</sub>-), 2.66 (t, 8H, OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-), 2.59 (t, 8H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH), 2.53 (s, 4H, -OH), 1.83 (p, 8H, -CH-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (76 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 102.40, 66.18, 60.58, 35.12, 29.90, 28.42 ppm.

IR (ATR,  $\nu$ ): 3385, 2919, 2872, 1421, 1286, 1113, 1040, 1005, 765  $\text{cm}^{-1}$ .

7.2.1.7. 2,2',2''-((cyclohexane-1,2,4-triyltris(ethane-2,1-diyl))tris(sulfanediyl))tris(ethan-1-ol)  
(TVC3S 6)



$$M = 396,66 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren A:

Trivinylcyclohexan **17** 6,00 g (37 mmol, 1 Äq), EtSH **2** 8,81 g (113 mmol, 3,05 Äq), w = 0,2 %

Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3**, in MeOH.

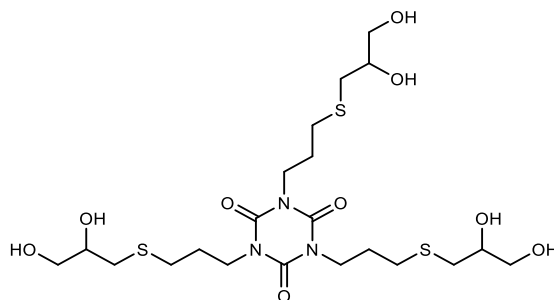
Et<sub>2</sub>O 100 ml, dest. Wasser 2 x 50 ml; blass-gelbe und mittel-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 13,8 g (94 % d. Th.)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*): δ = 3.66 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-OH-), 2.75 (s, 3H, -OH), 2.66 (td, 6H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 2.59-0.47 (m, 21H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ring</sub>H-C<sub>Ring</sub>H<sub>2</sub>) ppm.

IR (ATR, ν): 3334, 2913, 2851, 1443, 1284, 1223, 1166, 1042, 1006 cm<sup>-1</sup>.

7.2.1.8. 1,3,5-tris(3-((2,3-dihydroxypropyl)thio)propyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione  
(TAIC3S6OH **19**)<sup>[170]</sup>



$C_{21}H_{39}N_3O_9S_3$

$M = 573,74 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift - Verfahren A:

Triallylisocyanurat 5,00 g (20,6 mmol, 1 Äq), Thioglycerin 6,66 g (61,58 mmol, 3,07 Äq),  
w = 0,18 % Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **3**, in MeOH, 4 h.

Aufreinigung unter Hochvakuum 60 °C,  $10^{-3}$  mbar; transparente, hoch-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 10,87 g (94 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 4.73$  (d, 3H, -CH<sub>2</sub>-HCOH-CH<sub>2</sub>-), 4.55 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-OH), 3.82 (t, 6H, -N-CH<sub>2</sub>-), 3.55 (dt, 3H, -CH<sub>2</sub>-HCOH-CH<sub>2</sub>-), 3.34 (t, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-), 2.67 – 2.38 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-HCOH-CH<sub>2</sub>-), 1.81 (p, 6H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (76 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 149.48, 71.83, 64.98, 42.09, 35.53, 29.77, 27.84$  ppm.

**IR** (ATR,  $\nu$ ): 3366, 2920, 1671, 1459, 1357, 1332, 1289, 1233, 1066, 1024, 881, 763  $\text{cm}^{-1}$ .

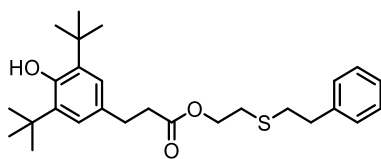
---

## 7.2.2. Synthese der Kombinations-AO

### Allgemeine Vorschrift

Die Edukte, bestehend aus der Thioether-Vorstufe sowie einem Überschuss an Metilox **20a**, werden in einem Schlenkkolben mit Magnetrührer sowie Kühlfalle mit Vakuumanschluss bei 80 °C unter N<sub>2</sub> aufgeschmolzen. Zu der homogenen Schmelze wird unter N<sub>2</sub> der Umesterungskatalysator n-Bu<sub>2</sub>SnO zugegeben, die Reaktionsmischung wird auf 130–150 °C hochgeheizt und für 4–8 h bei 50–200 mbar gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mit <sup>1</sup>H-NMR Analyse. Nach erfolgter Umsetzung wird das Vakuum auf < 5 mbar und die Temperatur auf 140–170 °C erhöht und restliches Metilox überkondensiert. Das Hochvakuum wird mit N<sub>2</sub> gebrochen, die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und in DCM aufgenommen. Es werden 2–3 Spatelspitzen Bleicherde zugegeben und die Suspension wird für 30–60 min. unter Erwärmen refluxiert. Die noch heiße Suspension wird über eine kurze Silikaschicht filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum bei 60–80 °C entfernt.

7.2.2.1. 2-(phenethylthio)ethyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate  
(STY1S1Ph 21)



$C_{27}H_{38}O_3S$

$M = 422,66 \text{ g mol}^{-1}$

In einem Schlenkkolben mit Magnetrührer, Kondensationsbrücke und Kühlfalle werden STY1S 4 4.12 g (22,60 mol, 1 Äq) mit Metilox **20a** 7,72g (26,40 mol, 1,2 Äq) bei 80 °C unter  $N_2$  aufgeschmolzen. Zu der homogenen Schmelze wird unter Stickstoff  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  ( $x = 0,15 \%$  bzgl. des Thioethers) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 140 °C hochgeheizt und für 4 h bei 50–200 mbar gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mit  $^1\text{H}$ -NMR Analyse. Nach erfolgter Umsetzung wird das Vakuum auf  $< 5$  mbar und die Temperatur auf 145 °C erhöht und restliches Metilox überkondensiert. Das Hochvakuum wird mit  $N_2$  gebrochen und die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt. Das Rohprodukt wird in Toluol aufgenommen und zweimal mit ca. 50 ml konz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und anschließend zweimal mit 50 ml dest. Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über eine Glasfilternutsche (Gr. 4) filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum bei 60–80 °C entfernt. Es verbleibt eine transparente, gelbliche und mittel-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 9,27 g (93 % d. Th.)

**$T_m$ :** -34 bis -30 °C

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta = 7.29 - 7.05$  (m, 5H, - $\text{C}_{\text{arom.}, \text{Styrol}}\text{-H}$ ), 6.91 (s, 2H, - $\text{C}_{\text{arom.}, \text{Phenol}}\text{-H}$ ), 4.99 (s, 1H, - $\text{C}_{\text{arom.}, \text{Phenol}}\text{-OH}$ ), 4.15 (t, 2H,  $\text{COOCH}_2$ -), 2.86 – 2.68 (m, 6H, - $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2$ -), 2.65 (t, 2H,  $\text{C}_{\text{arom.}, \text{Phenol}}\text{-CH}_2$ -), 2.53 (t, 2H,  $\text{O=C-CH}_2$ -), 1.35 (s, 18H, - $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (76 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta = 177.38, 149.47, 143.44, 140.23, 128.54, 128.50, 127.74, 126.49, 125.85, 60.30, 36.92, 36.37, 35.93, 35.50, 34.47, 33.55, 33.22$  ppm.

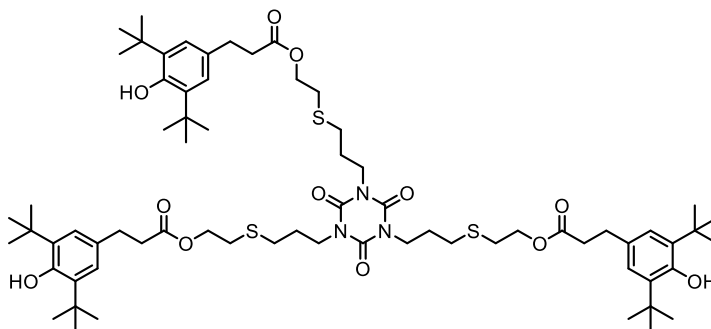
**IR** (ATR,  $\nu$ ): 3635, 2953, 1732, 1603, 1434, 1359, 1231, 1152, 1120, 1027, 873, 767, 748, 697  $\text{cm}^{-1}$ .

**HR-MS (ESI)  $m/z$**  ( $C_{27}H_{38}O_3S$ ):

berechnet: 465,24339  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

gefunden: 465,24402  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

7.2.2.2. (((2,4,6-trioxo-1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tris(propane-3,1-diyl))tris(sulfanediyl))tris(ethane-2,1-diyl) tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate) (TAIC3S3Ph **24**)



$C_{69}H_{105}N_3O_{12}S_3$

$M = 1264,79 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift:

TAIC3S **7** 7,65 g (15,82 mmol, 1 Äq), Metilox **20a** 15,51 g (53,04 mmol, 3,35 Äq), n-Bu<sub>2</sub>SnO 156,83 mg (4,93 mmol, 0,31 Äq), 5 h, 140 °C, 50–200 mbar.

DCM, 1,5 g Bleicherde, 150 °C, 10<sup>-3</sup> mbar; transparente, glasartige, hoch-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 16,89 g (83 % d. Th.)

**T<sub>m</sub>:** 17 – 20 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 6.91$  (s, 6H, -C<sub>arom</sub>-**H**), 5.00 (s, 3H, -C<sub>arom</sub>-**OH**), 4.15 (t, 6H, -COO**CH**<sub>2</sub>-), 3.92 (t, 6H, -N-**CH**<sub>2</sub>-), 2.79 (t, 6H, -C<sub>arom</sub>-**CH**<sub>2</sub>-), 2.65 (t, 6H, -S-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-), 2.60 – 2.37 (m, 12H, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-, O=C-**CH**<sub>2</sub>-), 1.87 (p, 6H, -N-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 54H, -**CH**<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 172.98, 152.20, 148.98, 135.97, 130.99, 124.80, 63.29, 42.20, 36.38, 34.33, 30.95, 30.34, 29.52, 27.49$  ppm.

**IR** (ATR,  $\nu$ ): 3638, 2954, 1731, 1684, 1459, 1433, 1359, 1231, 1151, 873, 764 cm<sup>-1</sup>.

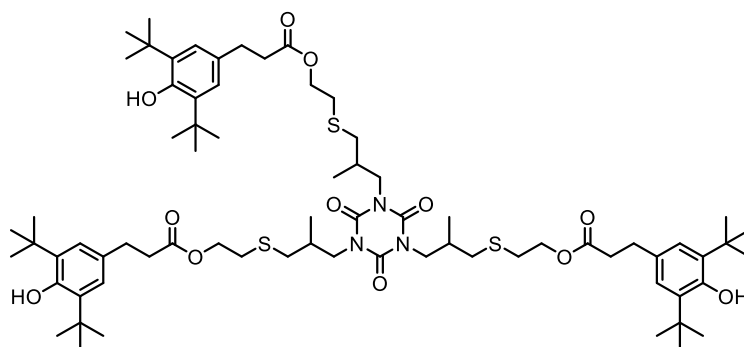
**HR-MS (ESI)**  $m/z$  ( $C_{69}H_{105}N_3O_{12}S_3$ ):

berechnet: 1286,67526 [M+Na]<sup>+</sup>

gefunden: 1286,67697 [M+Na]<sup>+</sup>



7.2.2.3. (((2,4,6-trioxo-1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tris(2-methylpropane-3,1-diyl))tris(sulfanediyl))tris(ethane-2,1-diyl) tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate) (TMAIC3S3Ph **10**)



$C_{72}H_{111}N_3O_{12}S_3$

$M = 1306,87 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift:

TMAIC3S **10** 7,00 g (13,31 mmol, 1 Äq), Metilox **20a** 16,24 g (55,54 mmol, 4,2 Äq), 150 mg n-Bu<sub>2</sub>SnO, 5 h, 140 °C, 50–200 mbar.

DCM, 2,8 g Bleicherde, 140 °C, 10<sup>-3</sup> mbar; transparente, gelblich und glasartig hoch-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 16,29 g (94 % d. Th.)

**T<sub>m</sub>:** 12-16 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 6.91 (s, 6H, -C<sub>arom.</sub>-CH), 5.00 (s, 3H, -C<sub>arom.</sub>-OH), 4.12 (t, 6H, -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-), 3.89 (dd, 3H, -N-CH<sub>2</sub>'-), 3.73 (dd, 3H, -N-CH<sub>2</sub>''-), 2.79 (t, 6H, -C<sub>arom.</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.63 (t, 6H, -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-), 2.53 (m, 9H, -C<sub>arom.</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -S-CH<sub>2</sub>'-CH-), 2.41 (dd, 3H, -S-CH<sub>2</sub>''-CH-), 2.18 (p, 3H, -N-CH<sub>2</sub>-CH-), 1.35 (s, 54H, -CH<sub>3</sub>), 0.95 (d, 9H, -CH-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (76 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  = 172.95, 152.20, 145.31, 135.96, 130.99, 124.78, 63.19, 48.03, 37.38, 36.37, 34.32, 32.30, 30.96, 30.33, 17.67 ppm.

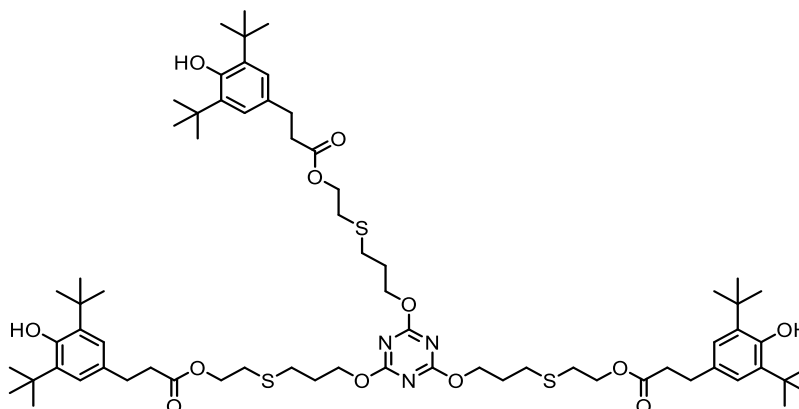
IR (ATR,  $\nu$ ): 3638, 2955, 2872, 1731, 1682, 1566, 1453, 1433, 1358, 1308, 1232, 1148, 1119, 1057, 873, 763 cm<sup>-1</sup>.

**HR-MS (ESI)  $m/z$  ( $C_{72}H_{111}N_3O_{12}S_3$ ):**

berechnet: 1328,72221 [M+Na]<sup>+</sup>

gefunden: 1328,72195 [M+Na]<sup>+</sup>

7.2.2.4. (((((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(oxy))tris(propane-3,1-diyl))tris(sulfanediyl))tris(ethane-2,1-diyl) tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate) (TAC3S3Ph **25**)



$C_{69}H_{105}N_3O_{12}S_3$

$M = 1264,79 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift:

TAC3S **9** 5,00 g (10,34 mmol, 1 Äq), Metilox **20a** 10,01 g (34,22 mmol, 3,31 Äq),  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  200 mg, 8 h,  $140^\circ\text{C}$ , 50–200 mbar.

DCM, 2,5 g Bleicherde; transparente, glasartige und hoch-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 11,81 g (90 % d. Th.)

**$T_m$ :**  $14 - 18^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta = 6.91$  (s, 6H,  $-\text{C}_{\text{arom.}}-\underline{\text{H}}$ ),  $5.00$  (s, 3H,  $-\text{C}_{\text{arom.}}-\underline{\text{OH}}$ ),  $4.40$  (t, 6H,  $-\text{C}_{\text{arom.}}-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-$ ),  $4.16$  (t, 6H,  $-\text{COO}-\underline{\text{CH}_2}-$ ),  $2.79$  (t, 6H,  $-\text{C}_{\text{arom.}}-\underline{\text{CH}_2}-$ ),  $2.65$  (td, 12H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{S}-\underline{\text{CH}_2}-$ ),  $2.57 - 2.50$  (m, 6H,  $\text{O}=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-$ ),  $1.99$  (p, 6H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-$ ),  $1.35$  (s, 54H,  $-\underline{\text{CH}_3}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (76 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta = 173.01, 172.98, 152.20, 135.97, 130.98, 124.80, 66.73, 63.33, 36.37, 34.33, 30.96, 30.50, 30.34, 28.64$  ppm.

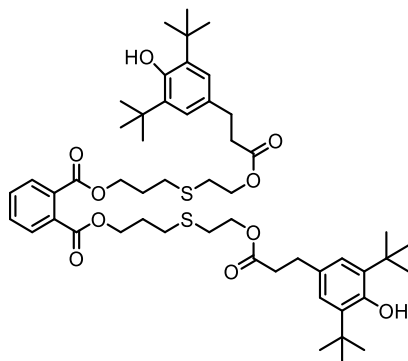
**IR** (ATR,  $\nu$ ): 3639, 3306, 2954, 2871, 1731, 1649, 1534, 1433, 1359, 1231, 1137, 1025, 873,  $768 \text{ cm}^{-1}$ .

**HR-MS (ESI)**  $m/z$  ( $C_{69}H_{105}N_3O_{12}S_3$ ):

berechnet: 1286,67526  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

gefunden: 1286,67505  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

7.2.2.5. bis(3-((2-((3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoyl)oxy)ethyl)thio)propyl)phthalat (DAP2S2Ph **23**)



$C_{52}H_{74}O_{10}S_2$

$M = 923,27 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift:

DAP2S **5** 8,72 g (21,66 mmol, 1 Äq), Metilox **20a** 12,99 g (44,42 mmol, 2,05 Äq),  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  ( $x = 0,15 \%$  bzgl. des Thioethers), 4 h, 50–200mbar, 140 °C.

DCM, 1,4 g Bleicherde; hoch-viskose, transparente und leicht gelbe Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 17,41 g (87 % d. Th.)

**T<sub>m</sub>:** -20 bis -16 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 7.65$  (dd, 2H, -C-C<sub>arom.</sub>,Phthalat-**H**), 7.48 (dd, 2H, -C<sub>arom.</sub>,Phthalat-**H**), 6.92 (s, 4H, -C<sub>arom.</sub>,Metilox-**H**), 5.00 (s, 2H, -C<sub>arom.</sub>-O**H**), 4.35 (t, 4H, -C<sub>arom.</sub>,Phthalat-COO**CH**<sub>2</sub>-), 3.66 (t, 4H, -S-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-COO-), 2.80 (t, 4H, C<sub>arom.</sub>-**CH**<sub>2</sub>-), 2.68 (t, 4H, -C<sub>arom.</sub>,Metilox-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.38 – 2.04 (m, 8H, -**CH**<sub>2</sub>-S-**CH**<sub>2</sub>-), 1.97 (p, 4H, -S-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.36 (s, 36H, -**CH**<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 172.98, 167.41, 152.21, 135.97, 132.01, 131.15, 130.98, 128.92, 64.13, 63.34, 36.37, 34.33, 30.96, 30.49, 30.34, 28.75, 28.68$  ppm.

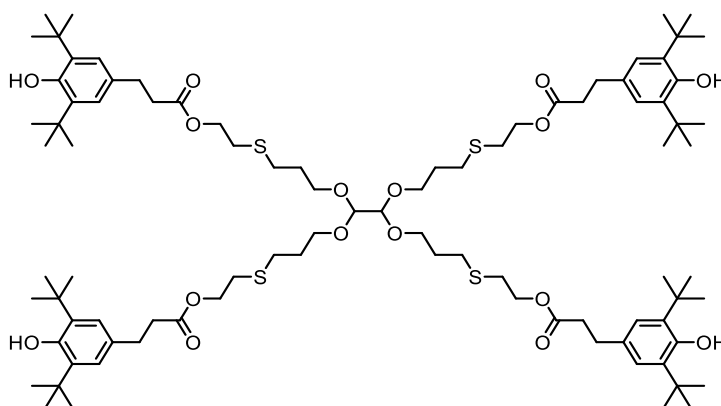
**IR** (ATR,  $\nu$ ): 3633, 2954, 1722, 1434, 1384, 1359, 1271, 1233, 1120, 1070, 874, 768, 630, 525  $\text{cm}^{-1}$ .

**HR-MS (ESI)**  $m/z$  ( $C_{52}H_{74}O_{10}S_2$ ):

berechnet: 945,46156  $[M+Na]^+$

gefunden: 945,46056  $[M+Na]^+$

7.2.2.6. 20-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-8,9-bis(3-((2-((3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoyl)oxy)ethyl)sulfanyl)propoxy)-18-oxo-7,10,17-trioxa-3,14-dithiaicos-1-yl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate (TAOE4S4Ph **27**)



$C_{90}H_{142}O_{16}S_4$

$M = 1608,35 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift:

TAOE4S **8** 4,00 g (7,06 mmol, 1 Äq), Metilox **20a** 8,50 g (29,07 mmol, 4,12 Äq),  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  (w = 0,2 % bzgl. des Thioethers); 5 h, 50–200 mbar, 135 °C.

DCM, 2,8 g Bleicherde; glasartig transparente, hell-gelbe und hoch-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 8,42 g (74 % d. Th.)

**T<sub>m</sub>:** 0 – 8 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta$  = 6.91 (s, 8H,  $-\text{C}_{\text{arom.}}-\underline{\text{H}}$ ), 5.00 (s, 4H,  $-\text{C}_{\text{arom.}}-\underline{\text{OH}}$ ), 4.25 (s, 2H,  $-\underline{\text{CH}}-\underline{\text{CH}}-$ ), 4.15 (t, 8H,  $-\text{COOCH}_2-$ ), 3.75 – 3.43 (m, 8H,  $-\text{CH-O-CH}_2$ ), 2.80 (t, 8H,  $-\text{C}_{\text{arom.}}-\underline{\text{CH}}_2-$ ), 2.64 (t, 8H,  $\text{O}=\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-$ ), 2.61 – 2.48 (m, 16H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{S}-\underline{\text{CH}}_2-$ ), 1.79 (p, 8H,  $-\text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 1.35 (s, 72H,  $-\underline{\text{CH}}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (76 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta$  = 172.97, 152.20, 135.95, 131.00, 124.80, 102.38, 66.02, 63.36, 36.38, 34.33, 30.96, 30.35, 29.85, 28.92 ppm.

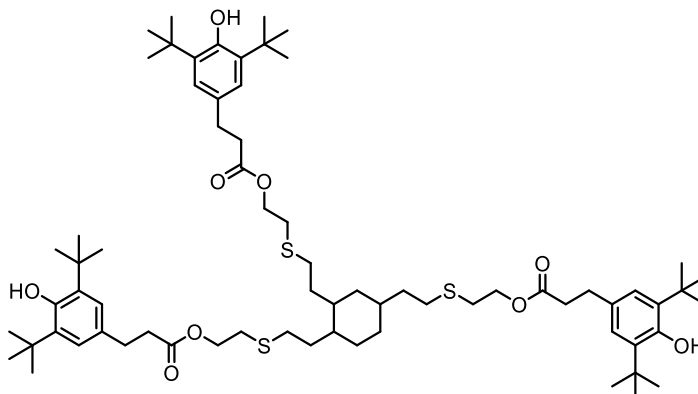
**IR** (ATR,  $\nu$ ): 3638, 2953, 2872, 1731, 1434, 1388, 1359, 1304, 1231, 1212, 1150, 1118, 1087, 873, 767  $\text{cm}^{-1}$ .

**HR-MS (ESI)**  $m/z$  ( $C_{90}H_{142}O_{16}S_4$ ):

berechnet: 1629,90729  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

gefunden: 1629,90566  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

7.2.2.7. ((cyclohexane-1,2,4-triyltris(ethane-2,1-diyl))tris(sulfanediyl))tris(ethane-2,1-diyl) tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate) (TVC3S3Ph **22**)



$C_{69}H_{108}O_9S_3$

$M = 1177,79 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift:

TVC3S **6** 4,00 g (10 mmol, 1 Äq), Metilox **20a** 8,99 g (31 mmol, 3,05 Äq),  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  ( $x = 0,15 \%$  bzgl. des Thioethers); 5 h, 100 mbar,  $150^\circ\text{C}$ .

Das Rohprodukt wird in Toluol aufgenommen und zweimal mit 50 ml konz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und anschließend zweimal mit dest. Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über eine Glasfilternutsche filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Es verbleibt eine glasartig transparente, gelblich und hoch-viskose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 10,21 g (86 % d. Th.)

$T_m$ :  $7 - 11^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta = 6.91$  (s, 6H,  $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-}\underline{\text{H}}$ ),  $5.00$  (s, 3H,  $\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-}\underline{\text{OH}}$ ),  $4.15$  (t, 6H,  $\text{-COOCH}_2\text{-}$ ),  $2.90 - 2.73$  (t, 6H,  $\text{-C}_{\text{arom.}}\text{-}\underline{\text{CH}_2}$ ),  $2.64$  (t, 6H,  $\text{O=C-CH}_2\text{-}$ ),  $2.60 - 2.31$  (m, 12H,  $\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$ ),  $1.35$  (s, 54H,  $\text{-CH}_3$ ),  $1.99 - 0.38$  (m, 15H,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_{\text{Ring, aliph.}}$ ,  $\text{CH}_2_{\text{Ring, aliph.}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (76 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta = 173.00, 152.20, 135.97, 131.01, 124.81, 63.45, 40.71, 38.44, 37.07, 36.61, 36.42, 34.35, 33.28, 32.39, 31.00, 30.61, 30.38, 29.91, 29.54$  ppm.

**IR** (ATR,  $\nu$ ): 3639, 2952, 2915, 1731, 1433, 1359, 1231, 1151, 1119, 1060, 1024, 872,  $767 \text{ cm}^{-1}$ .

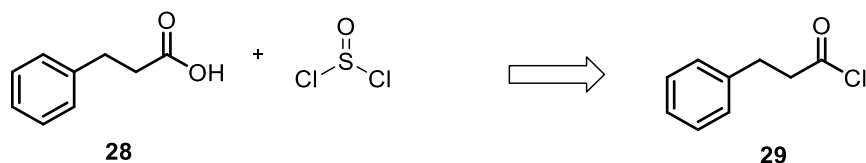
**HR-MS (ESI)  $m/z$**  ( $C_{69}H_{108}O_9S_3$ ):

berechnet: 1199,70477  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

gefunden: 1199,70486  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

### 7.2.3. Synthese der sekundären TAIC-Derivate

#### Säurechlorierung

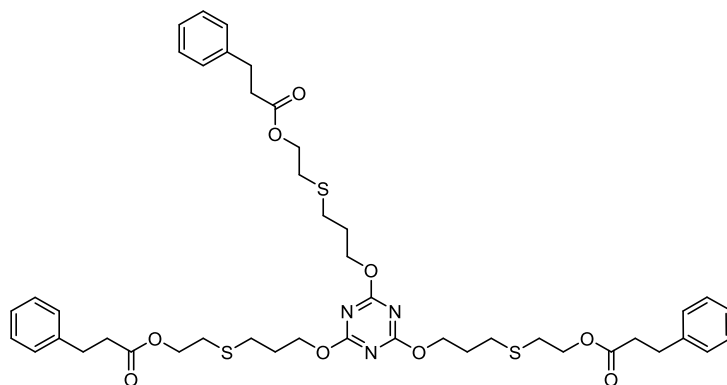


Es werden in einer Apparatur mit Dreihalskolben, Tropftrichter, Rückflusskühler,  $\text{N}_2$ -Einleitung und Gasauslass/Waschflasche 23,00 g (153,15 mmol, 1 Äq) 3-Phenylpropionsäure **28** unter Rühren in trockenem DCM gelöst. Innerhalb 1 h werden unter Rühren 36,44 g (306,31 mmol, 2,0 Äq) Thionylchlorid zugetropft und die Reaktionsmischung nach Ende der Zudosierung für 4 h unter Reflux erhitzt und gerührt. Es wird über Nacht bei RT weitergerührt und das Rohprodukt unter Vakuum von überschüssigem Thionylchlorid aufgereinigt. Es werden 25,41 g (98 %) 3-Phenylpropionsäurechlorid **29** als gelbliche und ölige Flüssigkeit erhalten die ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird.

#### Allgemeine Vorschrift

Der Thioether-Präkursor **7** bzw. **9** in einer Apparatur bestehend aus Zweihalskolben, Rückflusskühler,  $\text{N}_2$ -Einleitung und Gasauslass/Waschflasche wird in ca. 30 ml DCM unter Rühren bei RT und  $\text{N}_2$  gelöst. Über ein Septum wird mittels Spritze und Kanüle die entsprechende Menge an 3-Phenylpropionsäurechlorid **29** langsam zugetropft. Es setzt unmittelbar eine Gasentwicklung ein, die in bereitstehende NaOH-Waschflaschen eingeleitet wird. Die Reaktionsmischung wird für weitere 6 h bei RT gerührt. Nach beendeter Gasentwicklung und Reaktionsende wird das Reaktionsgemisch in kaltes MeOH gegossen, wobei sich das Produkt gelartig als niederviskose Flüssigkeit am Reaktionsgefäßboden sammelt. Nach Abdekantieren des Lösemittels wird noch einmal in frischem MeOH aufgeschlämmt und das Produkt nach erneutem Abdekantieren im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

7.2.3.1. (((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(oxy))tris(propane-3,1-diyl))tris(sulfanediyl))tris(ethane-2,1-diyl) tris(3-phenylpropanoate) (TAC3S3PP **30**)



$C_{45}H_{57}N_3O_9S_3$

$M = 880,14 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift:

TAC3S **9** 5,50 g (11,37 mmol, 1 Äq), 3-Phenylpropionsäurechlorid **32** 5,93 g (35,14 mmol, 3,09 Äq); nieder-viskose, farblose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 6,22 g (62 % d. Th.)

**T<sub>m</sub>:** -24 bis -29 °C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 7.16$  (m, 5H, -C<sub>arom.</sub>-H), 4.40 (t, 6H, -C<sub>arom.</sub>-O-CH2-), 4.14 (t, 6H, -COOCH2-), 2.88 (t, 6H, -C<sub>arom.</sub>-CH2-), 2.61 (m, 18H, -CH2-S-CH2, O=C-CH2-), 1.99 (p, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-CH2-CH<sub>2</sub>-) ppm.

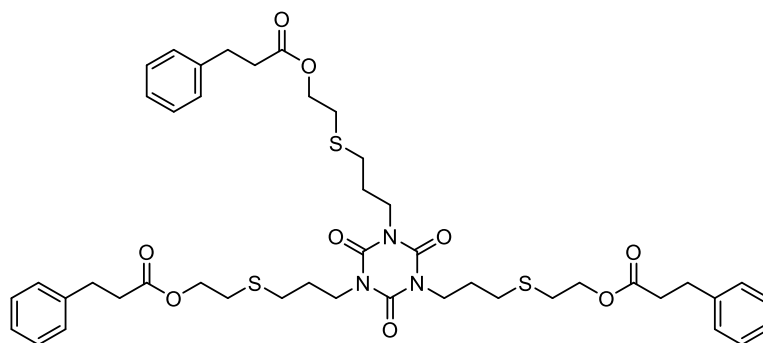
**IR** (ATR,  $\nu$ ): 2956, 1731, 1557, 1413, 1330, 1133, 1074, 818, 748, 698  $\text{cm}^{-1}$ .

**HR-MS (ESI)**  $m/z$  ( $C_{45}H_{57}N_3O_9S_3$ ):

berechnet: 880,33297 [M+H]

gefunden: 880,33292 [M+H]

7.2.3.2. (((2,4,6-trioxo-1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)tris(propane-3,1-diyl))tris(sulfanediyl))tris(ethane-2,1-diyl) tris(3-phenylpropanoate) (TAIC3S3PP **31**)



$C_{45}H_{57}N_3O_9S_3$

$M = 880,14 \text{ g mol}^{-1}$

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift:

TAIC3S **7** 5,50 g (11,37 mmol, 1 Äq), 3-Phenylpropionsäurechlorid **32** 5,94 g (35,23 mmol, 3,10 Äq); nieder-viskose, farblose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 6,98 g (70 % d. Th.)

**T<sub>m</sub>:** -31 bis -36 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 7.37\text{-}7.16$  (m, 5H, -C<sub>arom</sub>-H), 4.23 (t, 6H, -COOCH<sub>2</sub>-), 4.01 (t, 6H, -N-CH<sub>2</sub>-), 2.97 (t, 6H, -C<sub>arom</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.67 (dddd, 18H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, O=C-CH<sub>2</sub>-), 1.96 (p, 6H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta = 172.65, 148.98, 140.40, 128.52, 128.31, 126.32, 63.34, 42.20, 35.77, 30.90, 30.34, 29.51, 27.48$  ppm.

**IR** (ATR,  $\nu$ ): 2958, 1731, 1680. 1456, 1152, 1074, 756, 698 cm<sup>-1</sup>.

**HR-MS (ESI)**  $m/z$  ( $C_{45}H_{57}N_3O_9S_3$ ):

berechnet: 897,35952 [M+NH<sub>4</sub>]

gefunden: 897,35952 [M+NH<sub>4</sub>]



## 7.3. Einarbeitung und Probenpräparation

### 7.3.1. Compoundierung

Für die Überprüfung der antioxidativen Wirksamkeit werden die synthetisierten Antioxidantien sowie der kommerzielle Standard zunächst in grundstabilisiertes (Phenol, Phosphit, Tabelle 7-1) PP-Homopolymer eingearbeitet. Die variablen Anteile an Additiven zwischen  $w_{AO} = 0,1 \%$  und  $w_{AO} = 0,5 \%$  werden zu Compounds von jeweils 500 g Gesamtmasse in einem Kunststoff-Zipper-Beutel intensiv mit dem zu stabilisierenden Polymer-Pulver durch Schütteln gemischt. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes der Synthese-AO, werden die Additive in Anlehnung an BERGENUDD ET AL. zunächst in  $\sim 2$  ml trockenem DCM gelöst und auf das  $50^\circ\text{C}$  vorgewärmte Polymer getropft.<sup>[227]</sup> Anschließend erfolgt die Homogenisierung durch Schütteln mit nachfolgender Evaporation des Lösemittels im Vakuumtrockenschrank (über Nacht,  $50^\circ\text{C}$ ). Analog erfolgt die Compoundierung mit Talkum gefülltem PP wobei das PP vor der Talkum-Vermischung zunächst wie beschrieben mit dem Additiv vermischt wird. Tabelle 7-1 gibt das verwendete PP sowie die beiden Füllstofftypen tabellarisch wieder.

**Tabelle 7-1:** Verwendetes Matrix-Polymer sowie Talkum-Typen für die Einarbeitung der neuen Synthese-AO und zur Evaluierung des thermo-oxidativen Langzeit-Verhaltens.

	Hersteller	Typ	Anmerkung
<b>PP</b>	Lyondell	Moplen	*) 0,036 % Irganox® 1010 + 0,041 % Irgafos® 168 MVR: $16 \text{ cm}^3 10 \text{ min}^{-1}$ ( $230^\circ\text{C} / 2,16 \text{ kg}$ )
	Basell	HP 500N	
<b>Talkum</b> (T1)	Imerys	Luzenac 1445	$d_{50} = 15,6 \mu\text{m}$ , $\text{BET} = 6,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

\*) Auftragsanalyse Intertek (Schweiz) AG

Tabelle 7-2 gibt die Zusammensetzungen der PP Compounds mit Angabe ihrer Bezeichnung wieder. Tabelle 7-3 sind die Zusammensetzungen der PP/Talkum gefüllten Compounds zu entnehmen.

**Tabelle 7-2:** Zusammensetzung der PP Compounds unter Angabe der Compoundbezeichnung, S- (Sulfid) bzw. Ph- (Phenol) molar bzgl.  $w_{AO} = 0,3 \%$  **V1**.

Compound	Stabilisator	PP	AO w / %
PP	—	100	—
DAP23-03	DAP2S2PH <b>23</b>	99,70	0,30
DAP23-S		99,78	0,22 (S-molar)
DAP23-Ph		99,57	0,43 (Ph-molar)
TAIC24-03	TAIC3S3Ph <b>24</b>	99,70	0,30
TAIC24-S		99,80	0,20 (S-molar)
TAIC24-Ph		99,61	0,39 (Ph-molar)
TAC25	TAC3S3Ph <b>25</b>	99,70	0,30
TMAIC26	TMAIC3S3Ph <b>26</b>	99,70	0,30
TAOE27-03	TAOE4S4Ph <b>27</b>	99,70	0,30
TAOE27-S		99,81	0,19 (S-molar)
TAOE27-Ph		99,62	0,38 (Ph-molar)
V1-03	AO-25 <b>V1</b>	99,70	0,30

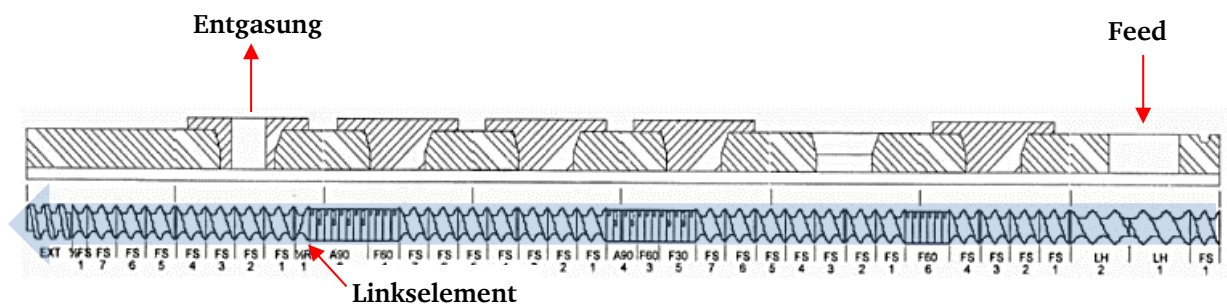
**Tabelle 7-3:** Zusammensetzung der PP/Talkum gefüllten Compounds unter Angabe der Compoundbezeichnung, S- (Sulfid) bzw. Ph- (Phenol) molar bzgl.  $w_{AO} = 0,3 \%$  **V1**.

Compound	Stabilisator	PP	T1 w / %	AO
PP-T1	—	90	10	—
DAP23-03T1	DAP2S2PH <b>23</b>	89,70	10	0,30
DAP23-ST1		89,78	10	0,22 (S-molar)
DAP23-PhT1		89,57	10	0,43 (Ph-molar)
TAIC24-T1	TAIC3S3Ph <b>24</b>	89,70	10	0,30
TAIC24-ST1		89,80	10	0,20 (S-molar)
TAIC24-PhT1		89,61	10	0,39 (Ph-molar)
TAC25-03T1	TAC3S3Ph <b>25</b>	89,70	10	0,30
TMAIC26-03T1	TMAIC3S3Ph <b>26</b>	89,70	10	0,30
TAOE27-03T1	TAOE4S4Ph <b>27</b>	89,70	10	0,30
TAOE27-ST1		89,81	10	0,19 (S-molar)
TAOE27-PhT1		89,62	10	0,38 (Ph-molar)
V1-03T1	AO-25 <b>V1</b>	89,70	10	0,30

### 7.3.2. Extrusionsbedingungen

Die additivierten Polymermischungen werden mit einem Labor-Doppelschnecken-Extruder compoundingiert. Es folgt die Kühlung des heißen Polymerstranges im Wasserbad mit nachfolgender Granulierung.

Der parallele, gleichläufige Doppelschnecken-Extruder vom Typ PROCESS 11 des Herstellers THERMO SCIENTIFIC™ wird mit einem volumetrischen Einschneckendosierer, Runddüse ( $d = 2 \text{ mm}$ ), Vakuumentgasung und zwei Feedern (Feeder 1: zu extrudierender Compound, Feeder 2: Reinigungs-/Spülpolymer) ausgerüstet. Die Compounds werden mit einer Schnecken-drehzahl von  $200 \text{ min}^{-1}$  ausgetragen. Abbildung 7-1 zeigt die verwendete Schneckenkonfiguration zur Compoundierung der Mischungen. Tabelle 7-4 enthält das verwendete Temperaturprofil der elektrisch beheizten Zylinderzonen des Extruders für die Extrusion der PP bzw. PP/Talkum Compounds.



**Abbildung 7-1:** Verwendete Schneckenkonfiguration im Doppelschnecken-Extruder (von rechts nach links): Hohe Gangbreite der Fördererlemente im Einzugsbereich, folgend Förder- und Mischelemente. Dem dritten Mischelement folgt zur Schmelzedruck-Absenkung vor der Entgasungszone ein Linkselement. Der Austrag erfolgt in der Druckaufbauzone über Schnecken-Abschlusselemente von niedriger Gangtiefe.

**Tabelle 7-4:** Temperatur-Profil der Extruder-Beheizung zur Extrusion der PP- bzw. PP/Talkum-Compounds.

Matrix	Feed	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Düse
#	$T / ^\circ\text{C}$						
PP, PP/Talkum	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C

Die Granulierung der abgekühlten, harten Polymerstränge erfolgt mit einem Standard-Tischgranulator vom Typ VARICUT des Herstellers THERMO SCIENTIFIC™ zu ca.  $1 \text{ mm}^3$  großen Granulatkörnern.

### 7.3.3. Spritzgussbedingungen

Die Messung der Bruchmechanik und Gelbfärbung (Yellowness-Index) erfolgt an spritzgegossenen Zugprüfstäben. Die Zugprüfstäbe vom Typ 5A werden aus den granulierten Compounds an einer Mini-Spritzgussmaschine vom Typ Babyplast 6/10P (Christmann Kunststofftechnik GmbH) spritzgegossen. Die Massetemperatur beträgt für die PP- bzw. PP/Talkum-Compounds  $T_M = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ , die Werkzeugtemperatur  $T_W = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

---

## 7.4. Bestimmung der Dampfdruckkurven

Das experimentelle Setup wird durch Verwendung der Langmuir-Gleichung der freien Verdampfung nach Gl. 12 parametrisiert.

$$\ln(p)_T = b_2 \cdot \ln\left(\frac{1}{a} \left|\frac{dm}{dt}\right|_T + b_1\right) \quad \text{Gl. 12}$$

- $a$  = Fläche der Diffusionsöffnung (Tiegelquerschnitt)
- $p_T$  = Dampfdruck bei gegebener Temperatur in bar
- $\left|\frac{dm}{dt}\right|_T$  = Massenverlustrate bei gegebener Temperatur (DTG-Kurve) in % min<sup>-1</sup>

Parameter  $b_2$  (Steigung) und  $b_1$  (y-Achsenabschnitt) können nach Linearisierung von Gl. 12 unter Verwendung der Referenzsubstanz Benzoesäure bestimmt werden. Sind die beiden Geräte spezifischen Parameter  $b_1$  und  $b_2$  bekannt kann der Dampfdruck unbekannter Verbindungen analog bestimmt werden. Die Zuverlässigkeit der experimentellen Ergebnisse wird durch einen Vergleich mit Literaturdaten evaluiert. Über die Antoine-Gleichung (Gl. 13) wird der Dampfdruck der Referenzsubstanz berechnet.

$$\ln(p) = A - \frac{B}{C + T} \quad \text{Gl. 13}$$

Die Antoine-Parameter für Benzoesäure wurden der NIST-Datenbank entnommen und basieren auf der Bestimmung von D. STULL.<sup>[149, 234]</sup>

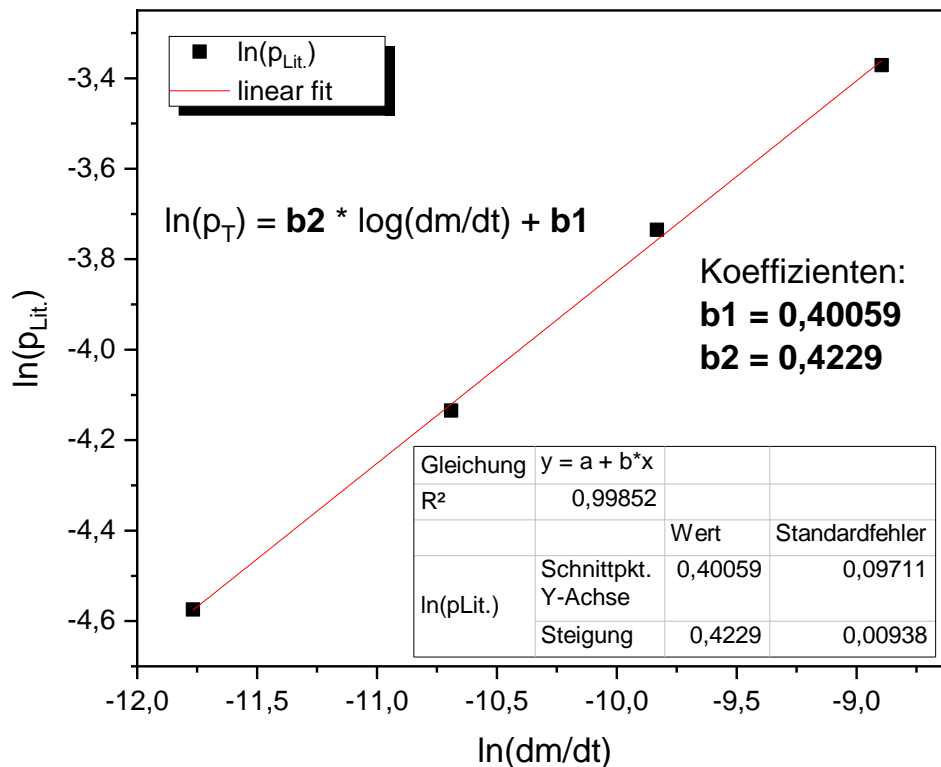
**A= 4,47834**

**B= 1771,357**

**C= -127,484**

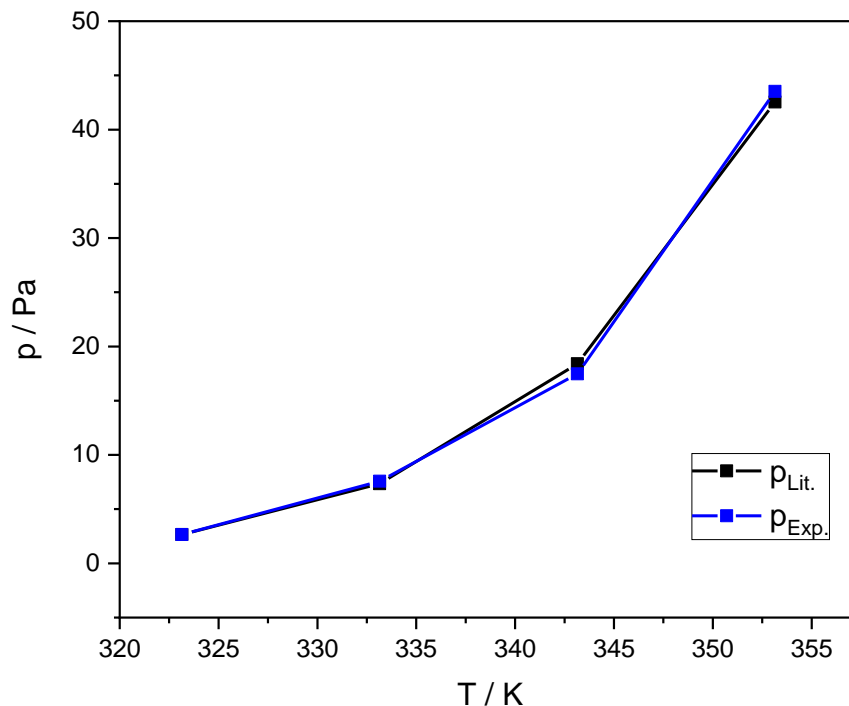
Über die Parameter wurde mit Gl. 13 der Literatur-Dampfdruck für 50, 60, 70 und 80 °C berechnet. Weiterhin wurde an der TGA-DSC 1 (Mettler Toledo) reine Benzoesäure bei diesen Temperaturen unter Stickstoff (50 ml min<sup>-1</sup>) vermessen (TGA Experiment). Um eine optimale Gleichgewichtseinstellung zu erreichen wurde die TGA-Messung in einem Stufenverfahren durchgeführt und jede Temperatur 10 min. isotherm gehalten. Die Massenverlustrate bei der jeweiligen Temperatur wurde nach Ende der isothermen Phase durch die 1. Ableitung der TGA-

Kurve anhand der erhaltenen DTG-Kurve bestimmt. Abbildung 7-2 zeigt den berechneten Literaturdruck gegen die experimentelle Massenverlustrate von Benzoesäure aus der TGA-DSC 1.



**Abbildung 7-2:** Literaturdruck gegen experimentelle Massenverlustrate von Benzoesäure aus der TGA-DSC 1 mit Angabe der Geräte spezifischen Koeffizienten b1 und b2.

Es folgt die grafische Auftragung der Literatur bekannten Dampfdrücke mit den experimentell bestimmten Dampfdrücken von Benzoesäure, um das experimentelle Setup zu verifizieren. Abbildung 7-3 zeigt die theoretisch berechneten Drücke nach Antoine im direkten Vergleich mit den experimentell erhaltenen Dampfdrücken durch die experimentelle Bestimmung an der TGA-DSC 1.



**Abbildung 7-3:** Theoretische und experimentelle Dampfdrücke der Kalibrierung mit Benzoesäure.

Neben dem o.g. Vergleich erfolgte ein Abgleich mit der Literatur, um den Erfolg sowie die Genauigkeit der Methode zu verifizieren. So liegen die in der TGA-DSC 1 mit ihrer präzisen Mikrowaage bestimmten Dampfdrücke sehr nahe bei den von XIE ET. AL. erhaltenen Werten (Tabelle 7-5).<sup>[235]</sup>

**Tabelle 7-5:** Ermittelte Dampfdrücke von Benzoesäure im Vergleich mit Literaturwerten.

T / °C	P / Pa (TGA-DSC1)	P / Pa (Xie et. al.) <sup>[235]</sup>	P / Pa (NIST/Antoine) <sup>[234]</sup>
50	2,654	2,582	2,663
60	7,575	–	7,338
70	17,479	17,306	18,404
80	43,524	–	42,548

Die erhaltenen Geräte spezifischen Parameter  $b_1 = 0,40059$  und  $b_2 = 0,4229$  werden schließlich zur Berechnung der Dampfdrücke der neuen AO über Gl. 12 (S. 163) verwendet.

---

## 7.5. Alterungsverfahren der PP-Proben

Nach DIN EN ISO 2578:1998-10 ist die Ofentemperatur zur beschleunigten Alterung so zu wählen, dass der Eigenschaftsgrenzwert in nicht weniger als 100 h erreicht wird.<sup>[158]</sup> Die Alterung der extrudierten Granulate sowie spritzgegossenen Zugprüfkörper erfolgt in einem Umluftofen vom Typ M115 (BINDER GMBH) bei 150 °C unter 50 % Luftumwälzung in Anlehnung an DIN EN ISO 4577:1999. In periodischen Zeitabständen werden jeweils Proben für die analytischen Charakterisierungen entnommen. Für die Bestimmung des CI und YI werden stets die gleichen Zugprüfkörper verwendet und nach der Messung wieder zurück in den Ofen gelegt und weitergealtert. Die Zugprüfkörper werden für eine homogene Alterung alle zwei Tage gewendet und untereinander versetzt, Granulate werden alle zwei Tage durchmischt. Zusätzlich wechselt die Einschubposition der Gitter in periodischen Abständen.

## 7.6. Alterungsverfahren in Modellschubstanz

Die qualitative Analyse von Degradationsprodukten und Wirkmechanismen der AO erfolgt durch Alterung in Squalan als Modellschubstanz. Es werden jeweils  $w_{AO} = 0,3 \%$  in Squalan, in offenen 50 ml Bechergläsern mit Magnetrührstäben unter Erwärmen homogen vermischt. Die Alterung erfolgt analog Abschnitt 7.5 bei 150 °C im Umluftofen. Alle Proben werden täglich auf dem Magnetrührer aufgerührt und durchmischt. Die Probenentnahme erfolgt in definierten Zeitabständen durch Entnahme von jeweils drei Milliliter Mischung pro Entnahmetag. Es folgt für die NMR-Analyse die Extraktion der AO und Abbauprodukte mit DMSO-*d*<sub>6</sub> (1 ml), wobei nach Absetzen die untere Lösemittelphase direkt NMR spektroskopisch vermessen wird.

## 7.7. FTIR-Mapping - Migration

Die Betrachtung der AO-Migration erfolgt an den spritzgegossenen Zugprüfkörpern (TYP 5A) durch Transmissions-FTIR Messung an Dünnschnitten. Die Zugprüfkörper wurden für jeweils 10 Tage bei 150 °C im Umluftofen gelagert. Anschließend wurde ein Schulterende der 2 mm breiten Prüfkörper in 50 µm Schichten bis zur Prüfkörpermitte mittels Mikrotoms geschnitten, sodass jeweils 20 Segmente für 1 mm Probenquerschnitt erhalten wurden. Zunächst wurde eine Kalibrierung durchgeführt um die spätere Konzentration an AO in der jeweiligen Mikrotomschicht ermitteln zu können. Für die Kalibrierung wurden PP-Compounds zwischen  $w_{AO} = 0,1$  bis  $w_{AO} = 0,4 \%$  AO extrudiert, spritzgegossen und das jeweilige Probenstück mit dem Mikro-

tom geschnitten. Die FTIR-Messung erfolgte im Transmissions-Modus da hierdurch eine genauere Auflösung erreicht werden konnte. Die Auswertung erfolgte durch Integration der jeweiligen Bande unter Festlegung einer Zweipunkt-Basislinie. Als Referenzbande diente die CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung bei 1166 cm<sup>-1</sup> mit der die Bandenfläche über Gl. 14 berechnet wurde.

$$A = \frac{\bar{A}_{C=O}}{\bar{A}_{1166}} \quad \text{Gl. 14}$$

Es wurden jeweils drei Messungen pro Dünnschnitt aufgenommen und der arithmetische Mittelwert gebildet. Tabelle 7-6 zeigt die Adsorptionsbanden der Stabilisatoren sowie des kommerziellen Standards mit Definition der Basislinien sowie der entsprechenden Kalibriergeraden.

**Tabelle 7-6:** Charakteristische Banden der AO mit Angabe der Basislinien und Kalibrierdaten.

AO	C=O Bande cm <sup>-1</sup>	Basislinie cm <sup>-1</sup>	Kalibriergerade	R <sup>2</sup>
DAP2S2Ph <b>23</b>	1735	1764-1706	y=0,0171x – 0,00792	0,9791
TAIC3S3Ph <b>24</b>	1693	1712-1666	y=0,21431x + 0,02518	0,9881
TAC3S3Ph <b>25</b>	1737	1770-1716	y=0,08242x – 0,00385	0,9696
TMAIC3S3Ph <b>26</b>	1691	1718-1670	y=0,16675x + 0,02646	0,9992
TAOE4S4Ph <b>27</b>	1733	1754-172	y=0,03403x + 0,00105	0,9934
AO-25 <b>V1</b>	1745	1766-1726	y = 0,08883x + 0,0056	0,9859
Referenzbande	1166	1186-1137	–	–

## 7.8. Wasserstoffperoxid-Test

Die Evaluierung der Hydroperoxid-Zersetzung erfolgt unter Betrachtung der Konzentrationsabnahme an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung im Rahmen eines Wasserstoffperoxid-Test. Es wird dabei der zeitliche Umsatz an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mittels <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (DMSO-d<sub>6</sub>) bestimmt. Hierzu werden jeweils 335 mg der trimeren, sekundären Stabilisatoren TAIC3S3PP **31** und TAC3S3PP **30** bei RT in jeweils 3,3 g DMSO gelöst und jeweils mit 100 µl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (w = 35 %) versetzt. Für die NMR Analyse wurden jeweils 100 µl Probe den Reaktionsvials entnommen, als interner Standard dient Dimethylformamid (DMF). Die vermessenen Spektren wurden mittels der Software MestReNova automatisch Phasen und Basislinien korrigiert. Die Probenentnahme aus der Reaktionsmischung erfolgt nach 0, 2, 4 und 48 Stunden. Für die Betrachtung der Konzentrationsabnahme an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird das Singulett DMF-Signal bei 7,96 ppm auf einen Integralwert von eins normiert.



---

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [1] H. Saechtling et al., *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31. Aufl., München, Carl Hanser, **2013**.
- [2] M. Hohmann, *Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren von 1950 bis 2018*, Statista GmbH, Hamburg, **2019**. [Online]. Verfügbar unter: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/#statisticContainer>. Zugriff am: 18. März 2020.
- [3] n.n., *Marktstudie: Kunststoffe - Welt*, Marktforschung, Konstanz, **2017**. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.ceresana.com/de/marktstudien/kunststoffe/kunststoffe-welt/kunststoffe-welt-studie-markt-analyse-ceresana.html>. Zugriff am: 19. März 2020.
- [4] n.n., *Zion Market Research publishes study of global plastic additives market*, *Addit. Polymer*, Band 2019, Nr. 9, S. 11, **2019**, doi: 10.1016/S0306-3747(19)30183-6.
- [5] P. Matsson und J. Kihlberg, *How Big Is Too Big for Cell Permeability?*, *J. Med. Chem.*, Band 60, Nr. 5, S. 1662–1664, **2017**, doi: 10.1021/acs.jmedchem.7b00237.
- [6] M. Dexter und E. A. Meier, *Methyl beta-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate*, US3364250, **1968**.
- [7] W. Stegmann et al., *Process for the preparation of mercaptomethylphenols*, US4874885, **1989**.
- [8] J. W. Haeberli et al., *Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylphenylderivaten*, **1974**.
- [9] W. Tritschler et al., *Process for the preparation of alkylhydroxyanilinothiotriazine derivatives*, US5086173, **1992**.
- [10] S. Evans et al., *Process for the preparation of hydroxyphenylpropionic acid esters*, CA2033846, **1991**.
- [11] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Berlin Heidelberg, Springer, **1998**.
- [12] G. W. Ehrenstein und S. Pongratz, Hg., *Resistance and Stability of Polymers*, Carl Hanser, München, **2013**.
- [13] DIN 50035:2012-09, *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe*, Beuth-Verlag, Berlin, **2012**.
- [14] H. Domininghaus et al., *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, 8. Aufl., Berlin Heidelberg, Springer, **2013**.
- [15] F. Kurr, *Praxishandbuch der Qualitäts- und Schadensanalyse für Kunststoffe*, 2. Aufl., München, Carl Hanser, **2014**.
- [16] P. Eyerer, T. Hirth und P. Elsner, *Polymer Engineering: Technologien und Praxis*, Berlin, Springer, **2008**.
- [17] R. R. Bresee, *General effects of ageing on textiles*, *J. Am. Inst. for Cons.*, Band 25, Nr. 1, S. 39–48, **1986**, doi: 10.1179/019713686806028032.
- [18] J. M. Hutchinson, *Physical aging of polymers*, *Prog. Pol. Sci.*, Band 20, Nr. 4, S. 703–760, **1995**, doi: 10.1016/0079-6700(94)00001-I.
- [19] G. W. Ehrenstein und S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*, Bd. 1, Carl Hanser, **2007**.
- [20] M. Bastian, *Einfärben von Kunststoffen: Produktanforderungen - Verfahrenstechnik - Prüfmethodik*, 1. Aufl., s.l., Carl Hanser Fachbuchverlag, **2010**.

- 
- [21] G. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe: Struktur ; Eigenschaften ; Anwendung*, Band 1, München, Carl Hanser, **2011**.
- [22] J. L. Bolland und G. Gee, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation*, *Trans. Faraday Soc.*, Band 42, S. 244–252, **1946**, doi: 10.1039/TF9464200244.
- [23] G. Gryn'ova, J. L. Hodgson und M. L. Coote, *Revising the mechanism of polymer autooxidation*, *Org. Biomol. Chem.*, Band 9, Nr. 2, S. 480–490, **2011**, doi: 10.1039/c0ob00596g.
- [24] R.-D. Maier und M. Schiller, *Handbuch Kunststoff Additive*, 4. Aufl., München, Carl Hanser, **2016**.
- [25] C. Hopmann et al., *Technologie der Kunststoffe: Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung*, 4. Aufl., München, Carl Hanser, **2015**.
- [26] S. Koltzenburg, M. Maskos und O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Berlin Heidelberg, Springer Spektrum, **2013**.
- [27] A. Kron et al., *Chemiluminescence from oxidation of polypropylene: correlation with peroxide concentration*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 53, Nr. 1, S. 119–127, **1996**.
- [28] P. Gijsman, J. Hennekens und J. Vincent, *The mechanism of the low-temperature oxidation of polypropylene*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 42, Nr. 1, S. 95–105, **1993**, doi: 10.1016/0141-3910(93)90031-D.
- [29] J. C. W. Chien und C. R. Boss, *Polymer reactions. V. Kinetics of autoxidation of polypropylene*, *J. Polym. Sci. A1*, Band 5, Nr. 12, S. 3091–3101, **1967**.
- [30] J. H. Adams, *Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation*, *J. Polym. Sci. A1*, Band 8, Nr. 5, S. 1077–1090, **1970**.
- [31] R. Gensler et al., *Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 67, Nr. 2, S. 195–208, **2000**, doi: 10.1016/S0141-3910(99)00113-5.
- [32] J. Lacoste, D. Vaillant und D. J. Carlsson, *Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of isotactic polypropylene*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Band 31, Nr. 3, S. 715–722, **1993**.
- [33] D. M. Mowery et al., *Solid-State <sup>13</sup>C NMR Investigation of the Oxidative Degradation of Selectively Labeled Polypropylene by Thermal Aging and  $\gamma$ -Irradiation*, *Macromol.*, Band 38, Nr. 12, S. 5035–5046, **2005**, doi: 10.1021/ma047381b.
- [34] Y. G. Hsuan und R. M. Koerner, *Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes*, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, Band 124, Nr. 6, S. 532–541, **1998**, doi: 10.1061/(ASCE)1090-0241(1998)124:6(532).
- [35] Rowe R. Kerry et al., *Antioxidant Depletion from a High Density Polyethylene Geomembrane under Simulated Landfill Conditions*, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, Band 136, Nr. 7, S. 930–939, **2010**, doi: 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000302.
- [36] S. Pongratz, *Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch*. Dissertation, Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, **2000**.
- [37] J. L. Bolland und P. ten Have, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. V. The inhibitory effect of phenolic compounds on the thermal oxidation of ethyl linoleate*, *Discuss. Faraday Soc.*, Band 2, S. 252–260, **1947**.

- 
- [38] Q. Zhu, X.-M. Zhang und A. J. Fry, *Bond dissociation energies of antioxidants*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 57, Nr. 1, S. 43–50, **1997**, doi: 10.1016/S0141-3910(96)00224-8.
- [39] K. Varatharajan und D. S. Pushparani, *Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, Band 82, S. 2017–2028, **2018**.
- [40] F. G. Bordwell und X.-M. Zhang, *Acidities and homolytic bond dissociation enthalpies of 4-substituted-2, 6-di-tert-butylphenols*, *J. Phys. Org. Chem.*, Band 8, Nr. 8, S. 529–535, **1995**.
- [41] J. Pospíšil, S. Nešpůrek und H. Zweifel, *The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers —II. Properties and activity mechanisms*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 54, Nr. 1, S. 15–21, **1996**, doi: 10.1016/0141-3910(96)00108-5.
- [42] J. Pospíšil, S. Nešpůrek und H. Zweifel, *The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers—I. Formation and reactivity of quinone methides*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 54, Nr. 1, S. 7–14, **1996**, doi: 10.1016/0141-3910(96)00107-3.
- [43] J. Scheirs, *Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach*, Hoboken, NJ, USA, Wiley, **2000**.
- [44] S. Al-Malaika et al., *Additives for Plastics in: Brydson's Plastics Materials*, M. Gilbert, Hg., 8th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2017**, S. 127–168, doi: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00007-4.
- [45] E. A. Meier und M. Dexter, *Process for the preparation of carbonyl compounds containing a hindered phenol group*, US3247240, **1966**.
- [46] R. Pitteloud und P. Dubs, *Antioxidants for Industrial Applications*, *CHIMIA Int. J. Chem.*, Band 48, Nr. 9, S. 417–419, **1994**.
- [47] C. F. Jasso-Gastinel und J. M. Kenny, Hg., *Modification of Polymer Properties*, William Andrew, Norwich NY, **2016**.
- [48] N. P. Neureiter und D. E. Bown, *Synergism between Phenols and Sulfides in the Stabilization of Polyolefins to Oxidation*, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Band 1, Nr. 4, S. 236–241, **1962**, doi: 10.1021/i360004a004.
- [49] G. Scott und M. F. Yusoff, *Mechanisms of antioxidant action: autosynergistic antioxidants containing chain-breaking and peroxidolytic functions*, *Eur. Polym. J.*, Band 16, Nr. 6, S. 497–501, **1980**, doi: 10.1016/0014-3057(80)90131-7.
- [50] C. A. Kingsbury und D. J. Cram, *Studies in Stereochemistry. XXXII. Mechanism of Elimination of Sulfoxides 1*, *J. Am. Chem. Soc.*, Band 82, Nr. 7, S. 1810–1819, **1960**, doi: 10.1021/ja01492a064.
- [51] S. Al-Malaika, *Effects of Antioxidants and Stabilizers in: Comprehensive Polymer Science and Supplements*, G. Allen und J. C. Bevington, Hg., Pergamon, Amsterdam, **1989**, S. 539–578, doi: 10.1016/B978-0-08-096701-1.00199-3.
- [52] M. J. Husbands und G. Scott, *Mechanisms of antioxidant action. The behaviour of sulphur dioxide in autoxidizing systems*, *Eur. Polym. J.*, Band 15, Nr. 3, S. 249–253, **1979**, doi: 10.1016/0014-3057(79)90171-X.
- [53] C. Armstrong, M. J. Husbands und G. Scott, *Mechanisms of antioxidant action: Antioxidant-active products formed from the dialkyl thiodipropionate esters*, *Eur. Polym. J.*, Band 15, Nr. 3, S. 241–248, **1979**, doi: 10.1016/0014-3057(79)90170-8.

- 
- [54] S. Al-Malaika, *Mechanisms of antioxidant action and stabilisation technology - The Aston experience*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 34, 1-3, S. 1–36, **1991**, doi: 10.1016/0141-3910(91)90109-5.
- [55] G. Scott und P. A. Shearn, *Mechanisms of antioxidant action: Effects of sulfur compounds on the melt stability of polypropylene*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 13, Nr. 7, S. 1329–1335, **1969**, doi: 10.1002/app.1969.070130701.
- [56] I. Kúdelka et al., *Antioxidants and stabilizers: Part IC—Hydroperoxide deactivation by aliphatic sulfides. A model study*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 12, Nr. 4, S. 303–313, **1985**, doi: 10.1016/0141-3910(85)90122-3.
- [57] V. M. Farzaliev, W.S.E. Fernando und G. Scott, *Mechanisms of antioxidant action: Auto-synergistic behaviour of sulphur-containing phenols*, *Eur. Polym. J.*, Band 14, Nr. 10, S. 785–788, **1978**, doi: 10.1016/0014-3057(78)90173-8.
- [58] H. Meier et al., *Some aspects of a new class of sulfur containing phenolic antioxidants*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 49, Nr. 1, S. 1–9, **1995**, doi: 10.1016/0141-3910(95)00058-T.
- [59] D. Martin, D. S. John und H. S. David, *Esters of di(lower)alkylhydroxyphenyl alkanolic acid containing a hetero atom*, US3441575, **1969**.
- [60] J. R. Ross et al., *Process for the preparation of substituted hydroxyhydrocinnamate esters*, US5892097, **1999**.
- [61] M. Ahlfors et al., *Procedure for producing stearyl beta-(3,5-dibutyl-4-hydroxyphenyl)propionate and bis-(beta(3,5-dibutyl-4-hydroxybenzyl)-methyl-carboxyethyl)sulphide*, WO8600301, **1986**.
- [62] W. Stegmann et al., *Process for the preparation of mercaptomethylphenols*, EP0275832, **1988**.
- [63] M. Dexter, J. D. Spivack und D. H. Steinberg, *Stabilization of organic material with esters containing an alkylhydroxy-phenyl group*, US3285855, **1966**.
- [64] M. Dexter, M. Knell und R. E. A, *Compositions stabilized with substituted 1, 3, 5-triazines*, US3334046, **1967**.
- [65] A. Fazlali et al., *The effect of octylated diphenylamine and Irganox 1520 antioxidants on the stability of polybutadiene rubber*, *Int. J. Ind. Chem.*, Band 10, Nr. 1, S. 49–55, **2019**, doi: 10.1007/s40090-019-0170-y.
- [66] P. Dubs, G. Knobloch und H. R. Meier, *Mixtures of stabilisers for elastomers*, EP0428973, **1991**.
- [67] n.n., *Songwon starts production of multifunctional phenolic antioxidant in India*, *Addit. Polymer*, Band 2018, Nr. 3, S. 7, **2018**, doi: 10.1016/S0306-3747(18)30057-5.
- [68] R. Spatafore und L. T. Pearson, *Migration and blooming of stabilizing antioxidants in polypropylene*, *Polym Eng Sci*, Band 31, Nr. 22, S. 1610–1617, **1991**, doi: 10.1002/pen.760312209.
- [69] N. C. Billingham, *Designing polymer additives to minimise loss*, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, Band 27, Nr. 1, S. 187–205, **1989**, doi: 10.1002/masy.19890270110.
- [70] P. D. Calvert und N. C. Billingham, *Loss of additives from polymers: A theoretical model*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 24, Nr. 2, S. 357–370, **1979**, doi: 10.1002/app.1979.070240205.

- 
- [71] K. Thörnblom, M. Palmlöf und T. Hjertberg, *The extractability of phenolic antioxidants into water and organic solvents from polyethylene pipe materials–Part I*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 96, Nr. 10, S. 1751–1760, **2011**.
- [72] N. C. Billingham, Hg., *The physical chemistry of polymer oxidation and stabilization*, in: *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, 2. Aufl., Band 2, Elsevier, Amsterdam, **1993**.
- [73] T. R. Crompton, *Thermo-oxidative degradation of polymers*, Shrewsbury, ISmithers, **2010**.
- [74] M. Minagawa, *New developments in polymer stabilization*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 25, Nr. 2, S. 121–141, **1989**, doi: 10.1016/S0141-3910(89)81004-3.
- [75] J.-Q. Pan, N. C. Liu und W. W.Y. Lau, *Preparation and properties of new antioxidants with higher MW*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 62, Nr. 1, S. 165–170, **1998**, doi: 10.1016/S0141-3910(97)00274-7.
- [76] K. Kikkawa, *New developments in polymer photostabilization*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 49, Nr. 1, S. 135–143, **1995**, doi: 10.1016/0141-3910(95)00039-O.
- [77] N. Liu, J.-Q. Pan und W. W.Y. Lau, *Synthesis and performance of new bifunctional stabilizers*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 62, Nr. 2, S. 307–314, **1998**, doi: 10.1016/S0141-3910(98)00012-3.
- [78] S. E. Mitrofanova et al., *New oligomeric thioether antioxidants for polymers*, *Russ. J. Appl. Chem.*, Band 79, Nr. 1, S. 137–141, **2006**, doi: 10.1134/S1070427206010289.
- [79] C. Li et al., *Synthesis and antioxidant activities in polyolefin of dendritic antioxidants with hindered phenolic groups and tertiary amine*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 124, Nr. 5, S. 4127–4135, **2012**, doi: 10.1002/app.35324.
- [80] Wenjian Wu et al., *Synthesis and antioxidative properties in natural rubber of novel macromolecular hindered phenol antioxidants containing thioether and urethane groups*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 111, S. 232–238, **2015**, doi: 10.1016/j.polymdegrad-stab.2014.12.001.
- [81] Y. Habibi, L. A. Lucia und O. J. Rojas, *Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications*, *Chem. Rev.*, Band 110, Nr. 6, S. 3479–3500, **2010**.
- [82] X. Shi et al., *Hindered phenol grafted carbon nanotubes for enhanced thermal oxidative stability of polyethylene*, *Polymer*, Band 54, Nr. 3, S. 1167–1176, **2013**, doi: 10.1016/j.polymer.2012.12.062.
- [83] H. Tang et al., *Thermal-oxidative effect of a co-condensed nanosilica-based antioxidant in polypropylene*, *Polymer*, Band 112, S. 369–376, **2017**, doi: 10.1016/j.polymer.2017.02.029.
- [84] S. Weigl et al., *Synthesis, characterization, and description of influences on the stabilizing activity of antioxidant-functionalized multi-walled carbon nanotubes*, *Carbon*, Band 81, S. 305–313, **2015**.
- [85] A. Manteghi, S. Ahmadi und H. Arabi, *Polyolefin elastomer grafted unsaturated hindered phenol esters: synthesis and antioxidant behavior*, *Des. Monomers Polym.*, Band 19, Nr. 6, S. 569–576, **2016**, doi: 10.1080/15685551.2016.1187442.
- [86] G. Kasza et al., *Hyperbranched polyglycerol nanoparticles based multifunctional, nonmigrating hindered phenolic macromolecular antioxidants: Synthesis, characterization and its stabilization effect on poly(vinyl chloride)*, *Polymer*, Band 124, S. 210–218, **2017**, doi: 10.1016/j.polymer.2017.07.061.
-



- 
- [87] G. Zhang et al., *Synthesis of Functional Polypropylene Containing Hindered Phenol Stabilizers and Applications in Metallized Polymer Film Capacitors*, *Macromol.*, Band 48, Nr. 9, S. 2925–2934, **2015**, doi: 10.1021/acs.macromol.5b00439.
- [88] G. Zhang et al., *Polypropylene Copolymer Containing Cross-Linkable Antioxidant Moieties with Long-Term Stability under Elevated Temperature Conditions*, *Macromol.*, Band 50, Nr. 18, S. 7041–7051, **2017**, doi: 10.1021/acs.macromol.7b01235.
- [89] G. Zhang et al., *Increasing Polypropylene High Temperature Stability by Blending Polypropylene-Bonded Hindered Phenol Antioxidant*, *Macromol.*, Band 51, Nr. 5, S. 1927–1936, **2018**, doi: 10.1021/acs.macromol.7b02720.
- [90] A. Manteghi, S. Ahmadi und H. Arabi, *Covalent immobilization of phenolic antioxidant on Ethylene copolymers: An efficient approach toward enhanced long-term stabilization of polypropylene*, *Rheology*, Band 104, S. 31–39, **2016**, doi: 10.1016/j.polymer.2016.09.075.
- [91] Amin Manteghi, Shervin Ahmadi und Hassan Arabi, *Enhanced thermo-oxidative stability through covalent attachment of hindered phenolic antioxidant on surface functionalized polypropylene*, *Polymer*, Band 138, S. 41–48, **2018**, doi: 10.1016/j.polymer.2018.01.048.
- [92] C. Goodyear, *Improvement in the process of divesting caoutchouc, gum-elastic, or India-rubber of its adhesive properties, and also of bleaching the same, and thereby adapting it to various useful purposes*, US3633, **1844**.
- [93] A. Lowe und C. Bowman, *Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science*, Band 6, Cambridge, R. Soc. Chem., **2013**.
- [94] A. E. Rydholm, C. N. Bowman und K. S. Anseth, *Degradable thiol-acrylate photopolymers: polymerization and degradation behavior of an in situ forming biomaterial*, *Biomater.*, Band 26, Nr. 22, S. 4495–4506, **2005**, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.11.046.
- [95] C. N. Salinas et al., *Chondrogenic differentiation potential of human mesenchymal stem cells photoencapsulated within poly (ethylene glycol)–arginine-glycine-aspartic acid-serine thiol-methacrylate mixed-mode networks*, *Tissue Eng.*, Band 13, Nr. 5, S. 1025–1034, **2007**, doi: 10.1089/ten.2006.0126.
- [96] K. L. Killops, L. M. Campos und C. J. Hawker, *Robust, Efficient, and Orthogonal Synthesis of Dendrimers via Thiol-ene “Click” Chemistry*, *J. Am. Chem. Soc.*, Band 130, Nr. 15, S. 5062–5064, **2008**, doi: 10.1021/ja8006325.
- [97] L. M. Campos et al., *Highly Versatile and Robust Materials for Soft Imprint Lithography Based on Thiol-ene Click Chemistry*, *Adv. Mater.*, Band 20, Nr. 19, S. 3728–3733, **2008**, doi: 10.1002/adma.200800330.
- [98] B. J. Sparks et al., *Cyclic tetravinylsiloxanetetraols as hybrid inorganic–organic thiol-ene networks*, *J. Mater. Chem.*, Band 22, Nr. 9, S. 3817–3824, **2012**, doi: 10.1039/C2JM15484F.
- [99] C. E. Hoyle, T. Y. Lee und T. Roper, *Thiol–enes: chemistry of the past with promise for the future*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Band 42, Nr. 21, S. 5301–5338, **2004**.
- [100] T. Posner, *Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. II. Ueber die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Band 38, Nr. 1, S. 646–657, **1905**, doi: 10.1002/cber.190503801106.

- 
- [101] M. J. Kade, D. J. Burke und C. J. Hawker, *The power of thiol-ene chemistry*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Band 48, Nr. 4, S. 743–750, **2010**, doi: 10.1002/pola.23824.
- [102] S. Chandrasekaran, *Click Reactions in Organic Synthesis*, Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, **2016**.
- [103] C. R. Morgan, F. Magnotta und A. D. Ketley, *Thiol/ene photocurable polymers*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Band 15, Nr. 3, S. 627–645, **1977**, doi: 10.1002/pol.1977.170150311.
- [104] N. B. Cramer und C. N. Bowman, Hg., *Thiol-ene and thiol-yne chemistry in ideal network synthesis*, in: *Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science*, R. Soc. Chem., Boulder, **2013**, S. 1–27.
- [105] C. E. Hoyle, A. B. Lowe und C. N. Bowman, *Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis*, *Chem. Soc. Rev.*, Band 39, Nr. 4, S. 1355–1387, **2010**, doi: 10.1039/B901979K.
- [106] H. C. Kolb, M. G. Finn und K. B. Sharpless, *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Band 40, Nr. 11, S. 2004–2021, **2001**, doi: 10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5.
- [107] M. Uygun, M. A. Tasdelen und Y. Yagci, *Influence of type of initiation on thiol–ene “click” chemistry*, *Macromol. Chem. Phys.*, Band 211, Nr. 1, S. 103–110, **2010**, doi: 10.1002/macp.200900442.
- [108] S. Dadashi-Silab, C. Aydogan und Y. Yagci, *Shining a light on an adaptable photoinitiator: advances in photopolymerizations initiated by thioxanthenes*, *Polym. Chem.*, Band 6, Nr. 37, S. 6595–6615, **2015**, doi: 10.1039/C5PY01004G.
- [109] N. B. Cramer, J. P. Scott und C. N. Bowman, *Photopolymerizations of thiol–ene polymers without photoinitiators*, *Macromol.*, Band 35, Nr. 14, S. 5361–5365, **2002**.
- [110] L. M. Campos et al., *Development of Thermal and Photochemical Strategies for Thiol–Ene Click Polymer Functionalization*, *Macromol.*, Band 41, Nr. 19, S. 7063–7070, **2008**, doi: 10.1021/ma801630n.
- [111] M. Firdaus, *Thiol-Ene (Click) Reactions as Efficient Tools for Terpene Modification*, *Asian J. Org. Chem.*, Band 6, Nr. 12, S. 1702–1714, **2017**, doi: 10.1002/ajoc.201700387.
- [112] A. Dondoni, *Die Entwicklung der Thiol-En-Kupplung als Klick-Prozess für die Materialwissenschaften und die bioorganische Chemie*, *Angewandte Chemie*, Band 120, Nr. 47, S. 9133–9135, **2008**, doi: 10.1002/ange.200802516.
- [113] W. Wu et al., *Synthesis and characterization of a novel macromolecular hindered phenol antioxidant and its thermo-oxidative aging resistance for natural rubber*, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, Band 53, Nr. 7, S. 1244–1257, **2014**, doi: 10.1080/00222348.2014.901871.
- [114] S. Beer, I. Teasdale und O. Brueggemann, *Macromolecular antioxidants via thiol-ene polyaddition and their synergistic effects*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 110, S. 336–343, **2014**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.011.
- [115] T. Nishiyama et al., *New bifunctional antioxidants—intramolecular synergistic effects between chromanol and thiopropionate groups*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 81, Nr. 3, S. 409–413, **2003**, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00125-3.
- [116] X. Wang et al., *Antioxidant behavior of a novel sulfur-bearing hindered phenolic antioxidant with a high molecular weight in polypropylene*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 98, Nr. 9, S. 1945–1951, **2013**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.019.
-

- 
- [117] H. Yokoyama, T. Yamamoto und H. Inoue, *Methods for producing 2,6-Di-tert-butyl-4-mercaptophenol and 4,4'-isopropylidenedithiobis[2,6-tert-butylphenol]*, EP1849768, **2007**.
- [118] X. Wang et al., *Synthesis of a novel sulfur-bearing secondary antioxidant with a high molecular weight and its comparative study on antioxidant behavior in polypropylene with two commercial sulfur-bearing secondary antioxidants having relatively low molecular weight*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 98, Nr. 11, S. 2391–2398, **2013**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.030.
- [119] P. T. Anastas und J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford, Oxford University Press, **1998**.
- [120] P. Anastas und N. Eghbali, *Green chemistry: principles and practice*, *Chem. Soc. Rev.*, Band 39, Nr. 1, S. 301–312, **2010**, doi: 10.1039/b918763b.
- [121] B. M. Trost, *The atom economy - a search for synthetic efficiency*, *Science*, Band 254, Nr. 5037, S. 1471–1477, **1991**, doi: 10.1126/science.1962206.
- [122] R. A. Sheldon, *The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability*, *Green Chem.*, Band 19, Nr. 1, S. 18–43, **2017**, doi: 10.1039/C6GC02157C.
- [123] R. A. Sheldon, *Organic synthesis-past, present and future*, *Chem. Ind.*, Nr. 23, S. 903–906, **1992**.
- [124] DIN EN ISO 11357-6:2013-04, *Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 6: Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (isothermische OIT) und Oxidations-Induktionstemperatur (dynamische OIT) - DIN EN ISO 11357-6*, Beuth-Verlag, Berlin, **2013**.
- [125] Z. Dobkowski, *Lifetime prediction for polymer materials using OIT measurements by the DSC method*, *Polimery*, Band 50, Nr. 3, S. 213–215, **2005**, doi: 10.14314/polimery.2005.213.
- [126] F. Ghaderi et al., *Evaluation of activation energy conformity derived from model-free non-isothermal predictions and arrhenius isothermal results*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Band 130, Nr. 3, S. 1417–1427, **2017**.
- [127] W. Focke und I. van der Westhuizen, *Oxidation induction time and oxidation onset temperature of polyethylene in air: testing Gimzewski's postulate*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Band 99, Nr. 1, S. 285–293, **2009**.
- [128] K.-H. Park, J.-S. Kim und B.-G. Cho, *Calculation of Activation Energy by OIT Method for aging evaluation of NPP cable*, **2006**.
- [129] K.-N. Jang und J.-S. Kim, *Calculating the Activation Energy of NPP Cable by using OIT and Isothermal Method*, **2007**.
- [130] P. Šimon, *Induction periods: theory and applications*, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Band 84, Nr. 1, S. 263–270, **2006**.
- [131] E. Gimzewski, *The relationship between oxidation induction temperatures and times for petroleum products*, *Thermochim Acta*, Band 198, Nr. 1, S. 133–140, **1992**, doi: 10.1016/0040-6031(92)85067-6.
- [132] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, Springer Netherlands, **2001**.
- [133] Y. A. Shlyapnikov und N. K. Tyuleneva, *Inhibited oxidation of polyethylene: anatomy of induction period*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 56, Nr. 3, S. 311–315, **1997**.



- 
- [134] I. Emaldi, C. M. Liauw und H. Potgieter, *Stabilization of polypropylene for rotational molding applications*, *J. Res. Upd. Polym. Sci.*, Band 4, Nr. 4, S. 179–187, **2016**, doi: 10.6000/1929-5995.2015.04.04.2.
- [135] C. A. Russell und J. V. Pascale, *The early stages of isotactic polypropylene oxidation*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 7, Nr. 3, S. 959–969, **1963**, doi: 10.1002/app.1963.070070314.
- [136] W. R. Waldman und M. A. de Paoli, *Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 60, Nr. 2, S. 301–308, **1998**, doi: 10.1016/S0141-3910(97)00083-9.
- [137] A. Rjeb et al., *IR spectroscopy study of polypropylene natural aging*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 77, Nr. 8, S. 1742–1748, **2000**, doi: 10.1002/1097-4628(20000822)77:8<1742::AID-APP11>3.0.CO;2-T.
- [138] C. Rouillon et al., *Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photo-degradation?*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 128, S. 200–208, **2016**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.011.
- [139] N. S. Allen et al., *Influence of processing aids on the thermal and photostabilisation of HDPE with antioxidant blends*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 72, Nr. 2, S. 367–376, **2001**, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00040-4.
- [140] R. P. Singh et al., *Photoinitiated oxidation of heterophasic ethylene–propylene copolymers. I. Comparison of oxidation products*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 50, Nr. 11, S. 1871–1881, **1993**, doi: 10.1002/app.1993.070501103.
- [141] H. Hinsken et al., *Degradation of polyolefins during melt processing*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 34, Nr. 1, S. 279–293, **1991**, doi: 10.1016/0141-3910(91)90123-9.
- [142] DIN EN ISO 1133-2:2011-12, *Kunststoffe - Bestimmung der Schmelze-Masseflussrate (MFR) und der Schmelze-Volumenflussrate (MVR) von Thermoplasten - Teil 2: Verfahren für Materialien, die empfindlich gegen eine zeit- bzw. temperaturabhängige Vorgeschichte und/oder Feuchte sind (ISO 1133-2:2011)*, Beuth-Verlag, Berlin, **2011**.
- [143] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*, 4. Aufl., München, Carl Hanser, **2016**.
- [144] D. M. Price, *Vapor pressure determination by thermogravimetry*, *Thermochim. Acta*, Band 367, S. 253–262, **2001**, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00676-6.
- [145] M. Schulze und P. Seidel, *Verdampfungsgleichgewicht und Dampfdruck: Grundlagen, Methoden und Anwendungen*, Wiesbaden, Springer Spektrum, **2017**.
- [146] H. Kienitz, Hg., *Bestimmung des Dampfdrucks*, in: *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Band 3, Georg Thieme, Stuttgart, **1955**.
- [147] K. Hilpert, Hg., *Chemistry of inorganic vapors*, in: *Structure and Bonding*, Band 73, Springer, Berlin Heidelberg, **1990**, 97-198.
- [148] W. Gückel et al., *Methods for determining the vapour pressure of active ingredients used in crop protection. Part IV. An improved thermogravimetric determination based on evaporation rate*, *Pestic. Sci.*, Band 45, Nr. 1, S. 27–31, **1995**, doi: 10.1002/ps.2780450105.
- [149] P. J. Linstrom und W. G. Mallard, *The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet*, *J. Chem. Eng. Data*, Band 46, Nr. 5, S. 1059–1063, **2001**, doi: 10.1021/je000236i.

- 
- [150] DIN EN ISO 527-1:2012-06, *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze (ISO 527-1:2012)*, Beuth-Verlag, Berlin, **2012**.
- [151] DIN EN ISO 291:2008-08, *Kunststoffe - Normalklimate für Konditionierung und Prüfung (ISO 291:2008)*, Beuth-Verlag, Berlin, **2008**.
- [152] H. Nakatani et al., *Studies on heterogeneous degradation of polypropylene/talc composite: Effect of iron impurity on the degradation behavior*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 115, Nr. 1, S. 167–173, **2010**, doi: 10.1002/app.31010.
- [153] X. Hu, H. Xu und Z. Zhang, *Influence of fillers on the effectiveness of stabilizers*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 43, Nr. 2, S. 225–228, **1994**, doi: 10.1016/0141-3910(94)90073-6.
- [154] B. Rotzinger, *Talc-filled PP: A new concept to maintain long term heat stability*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 91, Nr. 12, S. 2884–2887, **2006**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.09.008.
- [155] M. G. Wyzgoski, *Effect of oven aging on polypropylene*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 26, Nr. 5, S. 1689–1704, **1981**, doi: 10.1002/app.1981.070260524.
- [156] F. Gugumus, Hg., *The Use of Accelerated Tests in the Evaluation of Antioxidants and Light Stabilizers*, in: *Development in Polymer Stabilisation - 8*, Band 8, Springer, Dordrecht, **1987**, S. 239–289.
- [157] P. Gijsman, *The long-term stability of polyolefins*. Doctoral dissertation, Department of Chemical Engineering and Chemistry, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, **1994**.
- [158] DIN EN ISO 2578:1998-10, *Kunststoffe - Bestimmung der Temperatur-Zeit-Grenzen bei langanhaltender Wärmeeinwirkung (ISO 2578:1993)*, Beuth-Verlag, Berlin, **1998**.
- [159] S. Beißmann et al., *Monitoring the degradation of stabilization systems in polypropylene during accelerated aging tests by liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 98, Nr. 9, S. 1655–1661, **2013**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.015.
- [160] J. Barret et al., *A molecular study towards the interaction of phenolic anti-oxidants, aromatic amines and HALS stabilizers in a thermo-oxidative ageing process*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 76, Nr. 3, S. 441–448, **2002**, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00047-2.
- [161] K. D. Breese, J.-F. Lamèthe und C. DeArmitt, *Improving synthetic hindered phenol anti-oxidants: learning from vitamin E*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 70, Nr. 1, S. 89–96, **2000**, doi: 10.1016/S0141-3910(00)00094-X.
- [162] D. Limnios und C. G. Kokotos, *Photoinitiated Thiol-Ene “Click” Reaction: An Organocatalytic Alternative*, *Adv. Synth. Catal.*, Band 359, Nr. 2, S. 323–328, **2017**, doi: 10.1002/adsc.201600977.
- [163] E. W. Gluesenkamp, *Plasticized polymers*, US2617778, **1952**.
- [164] J. Dazzi, *2-hydroxyethyl 2-phenylethyl sulfide as a fungicide*, US2642373, **1953**.
- [165] Z. Altıntaş et al., *Thioether functional chain extender for thermoplastic polyurethanes*, *Chin. J. Polym. Sci.*, Band 33, Nr. 6, S. 850–856, **2015**, doi: 10.1007/s10118-015-1636-9.
- [166] T. Ware et al., *Degradable, silyl ether thiol-ene networks*, *RSC Adv.*, Band 4, Nr. 75, S. 39991–40002, **2014**, doi: 10.1039/C4RA06997H.
- [167] J. E. Herweh und J. L. Work, *Sulfide compositions as inhibiting agents for amine-induced yellowing*, US4035337, **1977**.

- 
- [168] D. Mazzier et al., *Photoresponsive supramolecular architectures based on polypeptide hybrids*, *Macromol.*, Band 47, Nr. 21, S. 7272–7283, **2014**, doi: 10.1021/ma501601r.
- [169] F. Denes et al., *Thiyl radicals in organic synthesis*, *Chem. Rev.*, Band 114, Nr. 5, S. 2587–2693, **2014**.
- [170] M. I. Montañez et al., *Accelerated Growth of Dendrimers via Thiol–Ene and Esterification Reactions*, *Macromol.*, Band 43, Nr. 14, S. 6004–6013, **2010**, doi: 10.1021/ma1009935.
- [171] A. Matsumoto et al., *Further discussion of steric effect on the radical polymerization of triallyl isocyanurate as compared with its isomer triallyl cyanurate: polymerization and copolymerization of corresponding trimethallyl compounds*, *Eur. Polym. J.*, Band 35, Nr. 2, S. 195–199, **1999**, doi: 10.1016/S0014-3057(98)00131-1.
- [172] A. V. Bordoni, M. V. Lombardo und A. Wolosiuk, *Photochemical radical thiol–ene click-based methodologies for silica and transition metal oxides materials chemical modification: A mini-review*, *RSC Adv.*, Band 6, Nr. 81, S. 77410–77426, **2016**, doi: 10.1039/C6RA10388J.
- [173] A. B. Lowe, *Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: a first update*, *Polym. Chem.*, Band 5, Nr. 17, S. 4820–4870, **2014**, doi: 10.1039/C4PY00339J.
- [174] C.-T. Chen et al., *Nucleophilic Acyl Substitutions of Esters with Protic Nucleophiles Mediated by Amphoteric, Oxotitanium, and Vanadyl Species*, *J. Org. Chem.*, Band 70, Nr. 4, S. 1328–1339, **2005**, doi: 10.1021/jo0484878.
- [175] J. Otera, *Transesterification*, *Chem. Rev.*, Band 93, Nr. 4, S. 1449–1470, **1993**, doi: 10.1021/cr00020a004.
- [176] H. Camenzind, A. Dratva und P. Haenggi, *Phosphorus-free multifunctional lubricant additives*, EP0894793, **1999**.
- [177] P. Baumhof, R. Mazitschek und A. Giannis, *A Mild and Effective Method for the Transesterification of Carboxylic Acid Esters*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Band 40, Nr. 19, S. 3672–3674, **2001**, doi: 10.1002/1521-3773(20011001)40:19<3672::AID-ANIE3672>3.0.CO;2-Y.
- [178] P. Gijsman, Hg., *Polymer Stabilization*, in: *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2. Aufl., William Andrew, Oxford UK, **2013**, 673-714.
- [179] F. Deubel et al., *Polythioethers by Thiol-Ene Click Polyaddition of  $\alpha,\omega$ -Alkylene Thiols*, *Macromol. Rapid Commun.*, Band 34, Nr. 12, S. 1020–1025, **2013**, doi: 10.1002/marc.201300265.
- [180] M. L. Monte et al., *Bleaching with blends of bleaching earth and activated carbon reduces color and oxidation products of carp oil*, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Band 117, Nr. 6, S. 829–836, **2015**, doi: 10.1002/ejlt.201400223.
- [181] M. K. Uddin, *A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade*, *Chem. Eng. J.*, Band 308, S. 438–462, **2017**, doi: 10.1016/j.cej.2016.09.029.
- [182] J.-H. Huang und E. Matzner, *Adsorption and desorption of organotin compounds in organic and mineral soils*, *Eur. J. Soil Sci.*, Band 55, Nr. 4, S. 693–698, **2004**, doi: 10.1111/j.1365-2389.2004.00634.x.
- [183] S. Rosenberger, *Stabilized rubber or lubricant compositions containing mercaptoalkyl esters of hindered phenols*, US4612131, **1986**.
-

- 
- [184] N. ten Brummelhuis, C. Diehl und H. Schlaad, *Thiol–Ene Modification of 1, 2-Polybutadiene Using UV Light or Sunlight*, *Macromol.*, Band 41, Nr. 24, S. 9946–9947, **2008**, doi: 10.1021/ma802047w.
- [185] W. Wu et al., *Facile synthesis of polyhydroxylated polybutadiene derived from hydroxyl-terminated polybutadiene via thiol-ene click reaction*, *J. Macromol. Sci. Part A*, Band 51, Nr. 3, S. 229–239, **2014**, doi: 10.1080/10601325.2014.871953.
- [186] Mitsubishi International PolymerTrade Corporation, *Triallyl Isocyanurate TAIC®*. [Online]. Verfügbar unter: [http://www.micchem.com/triallyl\\_isocyanurate.html](http://www.micchem.com/triallyl_isocyanurate.html). Zugriff am: 19. März 2020.
- [187] A. Matsumoto et al., *Comparison of Gelation in the Free-Radical Polymerization of Triallyl Isocyanurate and its Isomer Triallyl Cyanurate*, *J. Macromol. Sci. Part A*, Band 26, Nr. 9, S. 1279–1289, **1989**, doi: 10.1080/00222338908052048.
- [188] A. Matsumoto und M. Oiwa, *Studies of the polymerization of diallyl compounds. VII. Kinetics of the polymerization of diallyl esters of aliphatic dicarboxylic acids*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Band 8, Nr. 3, S. 751–762, **1970**, doi: 10.1002/pol.1970.150080317.
- [189] A. Matsumoto, *Polymerization of multiallyl monomers*, *Prog. Polym. Sci.*, Band 26, Nr. 2, S. 189–257, **2001**, doi: 10.1016/S0079-6700(00)00039-3.
- [190] A. Matsumoto et al., *Nonterminal units effect on the cyclopolymerization of triallyl isocyanurate*, *Polymer*, Band 41, Nr. 10, S. 3883–3886, **2000**, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00676-X.
- [191] M. Ezrin, *Plastics Failure Guide: Cause and Prevention*, 2. Aufl., München, Carl Hanser, **2013**.
- [192] G. Geertz et al., *Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by IR microscopy*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 94, Nr. 7, S. 1092–1102, **2009**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.020.
- [193] P. P. Klemchuk und P.-L. Horng, *Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 34, 1-3, S. 333–346, **1991**, doi: 10.1016/0141-3910(91)90127-D.
- [194] International Wire and Cable Symposium, Hg., *Proceedings of 42nd International Wire and Cable Symposium: Limitations and applications of oxidative induction time (OIT) to quality control of polyolefins*, *Proceedings of 42nd International Wire and Cable Symposium*, Adam's Mark Hotel, St. Louis, Missouri, IWCS, **1993**.
- [195] S. Moss und H. Zweifel, *Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 25, Nr. 2, S. 217–245, **1989**, doi: 10.1016/S0141-3910(89)81009-2.
- [196] Y. L. Chen und B. Rånby, *Photocrosslinking of polyethylene. III. Thermal oxidative stability of photocrosslinked polyethylene*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Band 28, Nr. 7, S. 1847–1859, **1990**.
- [197] P. Gijsman, M. Kroon und M. van Oorschot, *The role of peroxides in the thermooxidative degradation of polypropylene*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 51, Nr. 1, S. 3–13, **1996**, doi: 10.1016/0141-3910(95)00152-2.
- [198] J. B. Howard und H. M. Gilroy, *Some observations on the long-term behavior of stabilized polyethylene*, *Polym Eng Sci*, Band 15, Nr. 4, S. 268–271, **1975**, doi: 10.1002/pen.760150406.

- 
- [199] N. C. Billingham et al., *The solubility of stabilizing additives in polypropylene*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 31, Nr. 1, S. 23–36, **1991**, doi: 10.1016/0141-3910(91)90093-7.
- [200] S. Ding et al., Hg., *Activation Energies of Polymer Degradation*, in: *Weathering of Plastics - Testing to Mirror Real Life Performance*, William Andrew, Norwich N.Y, **1999**, S. 169–175.
- [201] J. Zhou, Y. Xiong und Y. Shi, *Antioxidant consumption kinetics and shelf-life prediction for biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat method*, *Energy & Fuels*, Band 30, Nr. 12, S. 10534–10542, **2016**.
- [202] D. Borsato et al., *Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy*, *Fuel Processing Technology*, Band 127, S. 111–116, **2014**, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.05.033.
- [203] L. Woo et al., *Relevance of high temperature oxidative stability testing to long term polymer durability*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Band 64, Nr. 2, S. 539–548, **2001**, doi: 10.1023/A:1011594901752.
- [204] P. Šimon et al., *Extrapolation of accelerated thermooxidative tests to lower temperatures applying non-Arrhenius temperature functions*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Band 93, Nr. 3, S. 817–821, **2008**, doi: 10.1007/s10973-008-9328-0.
- [205] M. Celina, K. T. Gillen und R. A. Assink, *Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 90, Nr. 3, S. 395–404, **2005**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004.
- [206] J. Pospíšil et al., *Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 82, Nr. 2, S. 145–162, **2003**, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00210-6.
- [207] D. Ferrer-Balas et al., *Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films*, *Polymer*, Band 42, Nr. 4, S. 1697–1705, **2001**, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00487-0.
- [208] A. T. Jones, J. M. Aizlewood und D. R. Beckett, *Crystalline forms of isotactic polypropylene*, *Makromol. Chem.*, Band 75, Nr. 1, S. 134–158, **1964**, doi: 10.1002/macp.1964.020750113.
- [209] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*, 3. Aufl., München, Carl Hanser, **2016**.
- [210] K. Grabmayer et al., *Characterization of the influence of specimen thickness on the aging behavior of a polypropylene based model compound*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 111, S. 185–193, **2015**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.11.004.
- [211] D. Park et al., *Synthesis of (3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionate derivatives and their thermal antioxidation behavior for POM*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 124, Nr. 2, S. 1731–1736, **2012**, doi: 10.1002/app.35186.
- [212] J. Pospíšil et al., *Discoloration of polymers by phenolic antioxidants*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 77, Nr. 3, S. 531–538, **2002**, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00112-X.
- [213] O. D. Bangee et al., *Antioxidant-induced yellowing of textiles*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 50, Nr. 3, S. 313–317, **1995**, doi: 10.1016/0141-3910(95)00156-5.
- [214] J. Pospíšil et al., *Antioxidants as Sources of Plastics Discoloration: Structural Effects*, *Polym. Polym. Compos.*, Band 10, Nr. 1, S. 37–48, **2002**, doi: 10.1177/096739110201000103.



- 
- [215] S. Cheng et al., Hg., *Use Oxidative Induction Time to Evaluate Antioxidants in Polyethylene Clay Nanocomposite*, North American Thermal Analysis Society 38th Annual Conference, Houston Hall, Pennsylvania, **2010**.
- [216] L. A. Castillo, S. E. Barbosa und N. J. Capiati, *Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene*, *J. Polym. Res.*, Band 20, Nr. 5, S. 152, **2013**, doi: 10.1007/s10965-013-0152-2.
- [217] P. A. Järvelä et al., *Mechanical strength and thermal stability of magnesium silicate filled polypropylenes*, *Compos. Interface*, Band 8, 3-4, S. 189–206, **2001**, doi: 10.1163/15685540152594668.
- [218] E. Richaud et al., *Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene—A kinetic study*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 92, Nr. 1, S. 118–124, **2007**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.010.
- [219] J. Coates, Hg., *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Band 12, John Wiley & Sons, Chichester, **2000**, 10815-10837.
- [220] M. Hesse et al., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 114 Tabellen*, 8. Aufl., Stuttgart, Thieme, **2012**.
- [221] Y. Fang et al., *Synergistic charring effect of triazinetrione-alkyl-phosphinate and phosphaphenanthrene derivatives in epoxy thermosets*, *RSC Adv*, Band 7, Nr. 73, S. 46505–46513, **2017**, doi: 10.1039/C7RA08340H.
- [222] N. S. Allen, *Interaction of phenolic anti-oxidants with hindered piperidine compounds: A spectrophotometric study*, *Macromol. Rapid Commun.*, Band 1, Nr. 4, S. 235–241, **1980**, doi: 10.1002/marc.1980.030010410.
- [223] G. Scott, *Mechanisms of polymer stabilization*, *Pure Appl. Chem.*, Band 30, 1-2, S. 267–290, **1972**, doi: 10.1351/pac197230010267.
- [224] N. C. Billingham, P. D. Calvert und A. S. Manke, *Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 26, Nr. 11, S. 3543–3555, **1981**, doi: 10.1002/app.1981.070261103.
- [225] R.-J. Roe, H. E. Bair und C. Gieniewski, *Solubility and diffusion coefficient of antioxidants in polyethylene*, *J. Appl. Polym. Sci.*, Band 18, Nr. 3, S. 843–856, **1974**, doi: 10.1002/app.1974.070180319.
- [226] D. L. Allara und C. W. White, Hg., *Microscopic mechanisms of oxidative degradation and its inhibition at a copper-polyethylene interface*, in: *Stabilization and Degradation of Polymers*, 169. Aufl., ACS Publications, New York, **1978**, S. 273-292.
- [227] H. Bergenudd et al., *Synthesis and evaluation of hyperbranched phenolic antioxidants of three different generations*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 76, Nr. 3, S. 503–509, **2002**, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00071-X.
- [228] Y. S. Soebianto et al., *Model experiment on the protection effect in polymers: radiolysis of liquid squalane in the presence and absence of additives*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 42, Nr. 1, S. 29–40, **1993**, doi: 10.1016/0141-3910(93)90022-B.
- [229] A. Boersma, *Predicting the efficiency of antioxidants in polymers*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 91, Nr. 3, S. 472–478, **2006**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.08.007.
- [230] M. Lundbäck, *Longterm performance of polyolefins in different environments including chlorinated water: antioxidant consumption and migration and polymer degradation*. Dissertation, Fibre and Polymer Technology, KTH, Stockholm, **2005**.

- 
- [231] S. Wiebel, *Untersuchung zur thermischen Langzeitstabilität von Epoxidharzen der elektrischen Isoliertechnik in Abhängigkeit von oxidativen Umgebungseinflüssen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2012**.
- [232] E. Richaud et al., *Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene*, *Pol. Degr. Stab.*, Band 94, Nr. 11, S. 2004–2014, **2009**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.017.
- [233] G. Scott, *Degradation and stabilization of polymers*, *Eur. Polym. J.*, Band 5, S. 189–213, **1969**, doi: 10.1016/S0014-3057(69)80012-1.
- [234] D. R. Stull, *Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds*, *Ind. Eng. Chem.*, Band 39, Nr. 4, S. 517–540, **1947**, doi: 10.1021/ie50448a022.
- [235] M. Xie, T. M. Ziemba und M. B. Maurin, *Sublimation characterization and vapor pressure estimation of an HIV nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor using thermogravimetric analysis*, *AAPS PharmSciTech*, Band 4, Nr. 2, S. 99–108, **2003**, doi: 10.1208/pt040223.

---

## 9. Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 2-1: Zweistufen-Modell der PP-Oxidation, umgezeichnet nach GIJSMAN ET. AL. <sup>[28]</sup> .....	8
Abbildung 2-2: Ausgewählte Beispiele für typische Thiol-/En Gruppen der Thiol-En Reaktion nach CRAMER und BOWMAN. <sup>[93 S. 10]</sup> .....	28
Abbildung 2-3: Reaktivitäten diverser Thiol-, Thiyl- und Thiolat-Typen nach HOYLE ET. AL. <sup>[105]</sup> ..	30
Abbildung 2-4: Bestimmung der Oxidations-Induktions-Zeit (OIT) an einer PP-Probe bei 230 °C gemäß DIN EN ISO 11357-6:2013. ....	38
Abbildung 2-5: Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für ein teilkristallines Polypropylen: $\varepsilon_B$ = Bruchdehnung, $\sigma_B$ = Zugfestigkeit, $\varepsilon_S$ = Streckdehnung, $\sigma_S$ = Streckspannung; in Anlehnung an EHRENSTEIN. <sup>[21 S. 247]</sup> .....	44
Abbildung 4-1: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von TAIC 11 sowie dem quantitativ umgesetztem Hydrothiolierungs-Produkt TAIC3S 7. ....	55
Abbildung 4-2: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum (DMSO-d <sub>6</sub> ) von dem Hydrothiolierungs-Produkt TAIC3S6OH 19 aus TAIC 11 und Thioglycerin 18 nach 30 min Belichtung ( $\lambda$ = 366 nm), der Umsatz der C=C Doppelbindungen beträgt 94 %. ....	57
Abbildung 4-3: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von DAP2S 5 während der BPO-katalysierten Reaktion bei 85 °C mit Abnahme der C=C Doppelbindungen. ....	59
Abbildung 4-4: Umsatzverlauf der Thiol-En Reaktion für die trimeren Präkursoren, 0,2 mol% AIBN, MeOH, 60 °C. ....	60
Abbildung 4-5: Unzureichende Inertisierung (links) sowie ausreichende Inertisierung (rechts) am Beispiel TAIC3S3Ph 24. ....	65
Abbildung 4-6: <sup>1</sup> H-NMR Spektren von TAC3S 9 (unten) sowie TAC3S3Ph 25 (oben), die Verschiebung der Protonen 5 dient als Indikator der erfolgreichen Umesterungs-Reaktion. ....	66
Abbildung 4-7: FTIR-Spektren für den Umsatzverlauf von TAIC3S3Ph 24, a) EtSH 2, b) TAIC 11, c) TAIC3S 7, d) Metilox 20a, e) TAIC3S3Ph 24. ....	67
Abbildung 4-8: Idealisierte TAIC-Polymerkette mit voluminösen TAIC-Seitenketten nach MATSUMOTO (oben). <sup>[184]</sup> .....	74
Abbildung 4-9: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum des Hydrothiolierungs-Produktes von TAIC 11 mit EtSH 2 im Verhältnis 1:1. ....	75
Abbildung 4-10: TGA- und DTG-Kurve von TAIC3S3Ph 24, gemessen unter N <sub>2</sub> (Aufheizrate: 10 K min <sup>-1</sup> ). ....	82
Abbildung 4-11: Dampfdrücke der Stabilisatoren in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 50 °C und 310 °C. ....	83
Abbildung 4-12: Abhängigkeit der relativen OIT (220 °C) im Verhältnis zur Konzentration (gew.-%), beispielhaft für DAP2S2Ph 23. ....	85
Abbildung 4-13: OIT-Werte (220 °C) nach der Compoundierung für w = 0,3 % AO. ....	86
Abbildung 4-14: Bestimmung der Aktivierungsenergien E <sub>A</sub> aus der Steigung von ln(OIT) gegen 1/T für die ungealterten Proben. ....	92
Abbildung 4-15: Zugdehnungsdiagramm von PP (fünffach-Bestimmung, Zugprüfkörper Typ 5A) vor Alterung (oben) und nach 10 Minuten Lagerung bei 150 °C im Umluftofen (unten). ....	96
Abbildung 4-16: Bruchdehnungen im Verlauf der Alterung für w = 0,3 % AO sowie die Schwefel- und Phenol-molaren Compounds. ....	97
Abbildung 4-17: Schmelzevolumenfließrate im Verlauf der Alterung für w <sub>AO</sub> = 0.1 und w <sub>AO</sub> = 0,3 % sowie die Schwefel- und Phenol-molaren PP Compounds; Pfeile symbolisieren den vollständigen Probenabbau mit eingehender Pulverisierung. ....	100
Abbildung 4-18: Verlauf des Yellowness-Index (YI) in PP über die Alterung. ....	103



Abbildung 4-19: Dünnschnitt durch die Prüfstrecke eines Zugprüfkörpers mit PP/Talkum; links: Loch in der Prüfstrecke, rechts: Polarisationsfilteraufnahme mit inhomogener Verteilung.....	108
Abbildung 4-20: Schmelzevolumenfließrate im Verlauf der Alterung für w = 0,1 und w = 0,3 % AO sowie die Schwefel- und Phenol-molaren PP/Talkum(T1) Compounds; Pfeile symbolisieren den vollständigen Probenabbau mit eingehender Pulverisierung.....	109
Abbildung 4-21: Verlauf des Yellowness-Index (YI) in PP/Talkum(T1) über die Alterung. ....	111
Abbildung 4-22: Entwicklung des Carbonylindex (CI) im Verlauf der Alterung.....	113
Abbildung 4-23: FTIR-Spektrum von TAIC24-03 nach 60 Tagen Alterung mit dekonvulierten Absorptionsbanden im Carbonylbereich.....	114
Abbildung 4-24: Strukturformel von Squalan (C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> ).....	117
Abbildung 4-25: Betrachtung des Löslichkeitsverhaltens der neuen AO im PP-Modell-Polymer Squalan.....	117
Abbildung 4-26: Konzentrationsverläufe der AO im Probekörperquerschnitt nach 10 Tagen Lagerung (Umluftofen, 150 °C).....	119
Abbildung 4-27: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Oxidationsspots von DAP2S2Ph 23 nach 80 Tagen Alterung (150 °C.)	121
Abbildung 4-28: Strukturelle Eigenschafts-Besonderheiten der neuen, hochmolekularen Stabilisatoren. ....	122
Abbildung 4-29: Funktionelle Struktureinheit mit thermo-oxidativ anfälligen Gruppen.....	123
Abbildung 4-30: Thermo-oxidativ anfällige Molekülelemente der Kernstrukturen.....	123
Abbildung 4-31: Synthetische 1H-NMR Spektren von TAIC3S3Ph 24 (oben) sowie nach 30 Tagen Alterung (Umluftofen, 150 °C) in Squalan (unten). ....	128
Abbildung 4-32: Identifizierte Ketone nach Radikal-Inhibierung des ehemaligen Phenols unter Angabe der simulierten aromatischen <sup>1</sup> H-NMR Verschiebung. ....	129
Abbildung 4-33: Ungesättigte Abbauprodukte nach Thermolyse der sulfidischen Oxidationsprodukte unter Angabe der simulierten chemischen <sup>1</sup> H-NMR Protonenverschiebung. ....	130
Abbildung 4-34: NMR-Verlauf sowie Integrale Flächenänderung und Umsätze des Wasserstoffperoxid-Test für TAC3S3PP 30. ....	132
Abbildung 4-35: NMR-Verlauf sowie Integrale Flächenänderung und Umsätze des Wasserstoffperoxid-Test für TAIC3S3PP 31. ....	133
Abbildung 7-1: Verwendete Schneckenkonfiguration im Doppelschnecken-Extruder (von rechts nach links): Hohe Gangbreite der Förderelemente im Einzugsbereich, folgend Förder- und Mischelemente. Dem dritten Mischelement folgt zur Schmelzedruck-Absenkung vor der Entgasungszone ein Linkelement. Der Austrag erfolgt in der Druckaufbauzone über Schnecken-Abschlusselemente von niedriger Gangtiefe. ....	162
Abbildung 7-2: Literaturdruck gegen experimentelle Massenverlustrate von Benzoesäure aus der TGA-DSC 1 mit Angabe der Geräte spezifischen Koeffizienten b1 und b2.....	164
Abbildung 7-3: Theoretische und experimentelle Dampfdrücke der Kalibrierung mit Benzoesäure.....	165

---

## 10. Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 2-1: Chemische und physikalische Alterungsvorgänge. [13, 14 S. 60-62, 16 S. 99-100, 19 S. 31-32] .....	4
Tabelle 2-2: Einflussfaktoren auf die Polymer-Degradation während der Polymer- Verarbeitung und im Gebrauch, umgezeichnet nach ZWEIFEL. <sup>[11 S. 8]</sup> .....	10
Tabelle 2-3: Kommerziell relevante primäre AO-Entwicklungen. <sup>[24 S. 117-119]</sup> .....	16
Tabelle 2-4: Kommerziell bedeutsame Thiosynergisten mit unterschiedler Alkylkettenlänge. <sup>[24 S. 127-128]</sup> .....	19
Tabelle 2-5: Kommerziell relevante bifunktionelle AO-Entwicklungen. <sup>[24 S. 120-121]</sup> .....	21
Tabelle 2-6: Kurzergebnisse zum bifunktionellen AO von WANG ET. AL. im Vergleich zum Standard AO-25; 150°C Ofenalterung zur Bestimmung von CI und $\sigma_B$ . <sup>[116]</sup> .....	34
Tabelle 2-7: Kurzergebnisse zu OS_POSS von WANG ET. AL. im Vergleich zum Standard AO- 25; 150°C Ofenalterung zur Bestimmung von CI und $\sigma_B$ . <sup>[118]</sup> .....	35
Tabelle 4-1: Umsätze und Ausbeuten der AO-Zwischenprodukte nach Aufreinigung .....	62
Tabelle 4-2: Eigenschaften der nach Umesterung erhaltenen Antioxidantien .....	68
Tabelle 4-3: Atom-Effizienz und Umweltfaktor E der Thiol-En Reaktionen der näher betrachteten Verbindungen. ....	71
Tabelle 4-4: Atom-Effizienz AE und E-Faktor der Umesterungs-Reaktionen der näher betrachteten Verbindungen. ....	72
Tabelle 4-5: Berechneter Umsatz und Anteil noch vorhandener Doppelbindungen nach photokatalysierter Thiol-En Reaktion von TAIC 11 mit EtSH 2 (Verhältnis 1:1). ..	76
Tabelle 4-6: Durchgeführte Synthesen zur Zielverbindung TAIC356Ph 29. ....	77
Tabelle 4-7: Relevante chemisch-physikalische Daten der sekundären AO, TGA-Daten unter N <sub>2</sub> . ....	80
Tabelle 4-8: TGA-Daten der neuen bifunktionellen AO sowie des kommerziellen Standards unter N <sub>2</sub> , T <sub>5/10%</sub> : Temperatur bei 5 bzw. 10 % Massenverlust, T <sub>max</sub> : Temperatur bei der maximalen Massenverlustrate. ....	80
Tabelle 4-9: TGA-Daten der neuen bifunktionellen AO sowie des kommerziellen Standards unter Luft, T <sub>5/10%</sub> : Temperatur bei 5 bzw. 10 % Massenverlust, T <sub>max</sub> : Temperatur bei der maximalen Massenverlustrate. ....	81
Tabelle 4-10: Regressionsgleichungen und Korrelationskoeffizienten der Abhängigkeit OIT-/Konzentration in PP. ....	85
Tabelle 4-11: Molekulargewichte sowie molare Anteile funktioneller Gruppen der neuen AO sowie des kommerziellen Standards AO-25 V1 .....	87
Tabelle 4-12: Gemittelte OIT-Werte (230 °C) aus Doppelbestimmungen in PP für jeweils w <sub>AO</sub> = 0,3 % sowie umgerechnet auf molare Anteile Schwefel/Phenol im Vergleich zu w = 0.3 % Standard AO-25 V1. ....	88
Tabelle 4-13: Ermittelte Abbauraten mit Korrelationskoeffizienten aus den OIT-Daten während der Alterung (150 °C). ....	90
Tabelle 4-14: OIT-Werte der ungealterten Granulat-Proben zur beispielhaften Bestimmung der Aktivierungsenergien E <sub>A</sub> . ....	93
Tabelle 4-15: Ermittelte Aktivierungsenergien im Verlauf der Alterung (150 °C), bestimmt durch OIT-Analyse (200-240 °C). ....	93
Tabelle 4-16: Gemittelte OIT-Werte (230 °C) aus Doppelbestimmungen in ungealterten PP/Talkum Granulaten mit Zeitfaktor-Unterschied zu den ungefüllten PP- Compounds .....	105
Tabelle 4-17: Ermittelte Abbauraten mit Korrelationskoeffizienten aus den OIT-Daten während der Alterung (150 °C) in PP/Talkum(T1). ....	106
Tabelle 4-18: Ermittelte Aktivierungsenergien im Verlauf der Alterung (150 °C) in PP/Talkum, bestimmt durch OIT-Analyse .....	107

---

Tabelle 4-19: Ergebnisse des <i>Curve-Fittings</i> aus dem Carbonylbereich, beispielhaft für TAIC24-03 nach 60 Tagen Alterung. <sup>[133, 209, 210 S. 55-64, 211]</sup> .....	114
Tabelle 4-20: Dekonvulierte Banden der Carbonylbereiche während der Alterung, mit Angabe der totalen Bandenflächen. ....	115
Tabelle 7-1: Verwendetes Matrix-Polymer sowie Talkum-Typen für die Einarbeitung der neuen Synthese-AO und zur Evaluierung des thermo-oxidativen Langzeit- Verhaltens. ....	160
Tabelle 7-2: Zusammensetzung der PP Compounds unter Angabe der Compoundbezeichnung, S- (Sulfid) bzw. Ph- (Phenol) molar bzgl. $w_{AO} = 0,3 \%$ V1. ....	161
Tabelle 7-3: Zusammensetzung der PP/Talkum gefüllten Compounds unter Angabe der Compoundbezeichnung, S- (Sulfid) bzw. Ph- (Phenol) molar bzgl. $w_{AO} = 0,3 \%$ V1. ....	161
Tabelle 7-4: Temperatur-Profil der Extruder-Beheizung zur Extrusion der PP- bzw. PP/Talkum-Compounds. ....	162
Tabelle 7-5: Ermittelte Dampfdrücke von Benzoesäure im Vergleich mit Literaturwerten. ...	165
Tabelle 7-6: Charakteristische Banden der AO mit Angabe der Basislinien und Kalibrierdaten.....	167

---

## 11. Schemaverzeichnis

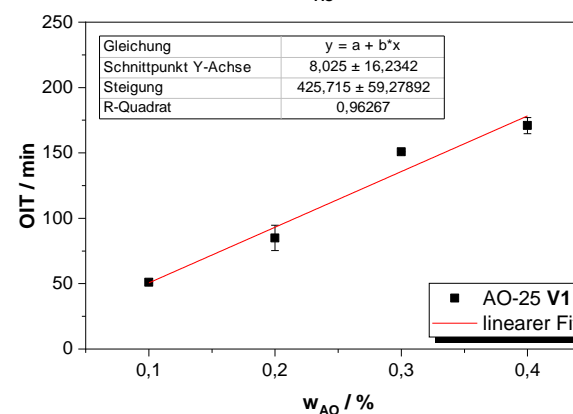
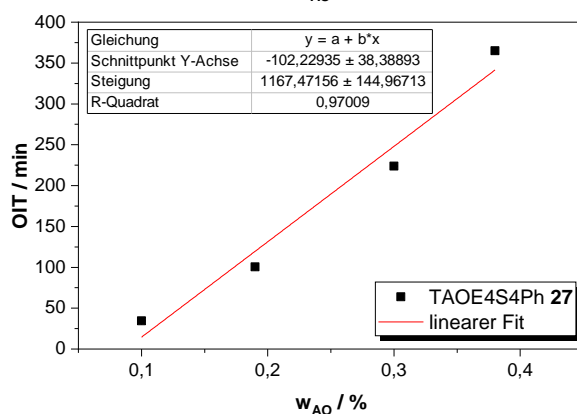
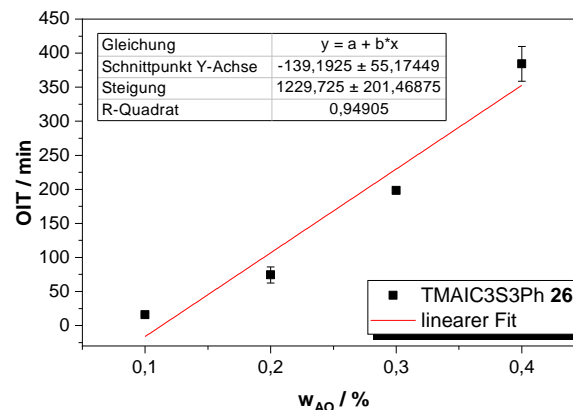
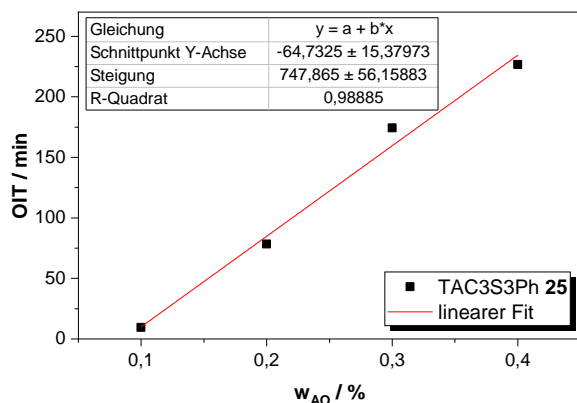
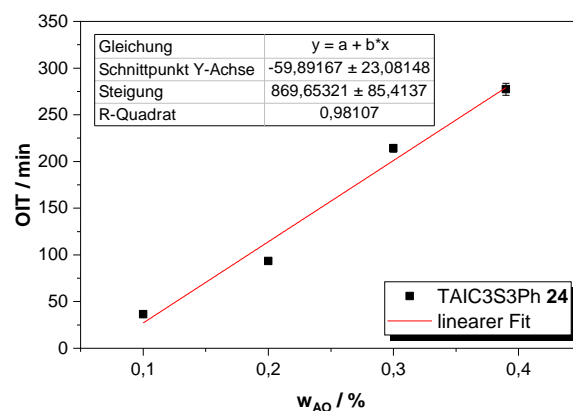
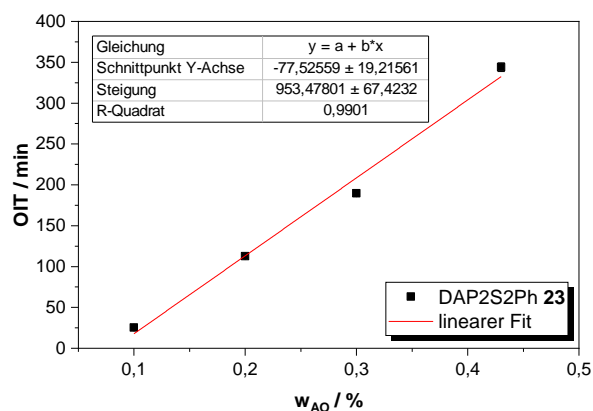
---

Schema 2-1: Schematischer Zyklus der Autoxidation in Anlehnung an ZWEIFEL. <sup>[11 S. 41]</sup> .....	5
Schema 2-2: Schematischer Ablauf der Autoxidation von Polymeren in Anlehnung an MAIER und SCHILLER. <sup>[24 S. 7]</sup> .....	6
Schema 2-3: $\beta$ -Spaltung infolge von Makroradikal-Umlagerung sowie Bildung von Oxidationsprodukten .....	7
Schema 2-4: Intramolekulare Kettenpropagation und Zersetzung benachbarter Hydroperoxide nach CHIEN. <sup>[29]</sup> .....	8
Schema 2-5: Charakteristische Stufen der Oxidations-Inhibierung, rot: AO-Verlauf, blau: Verlust der Matrixeigenschaften; umgezeichnet nach HSUAN und KOERNER. <sup>[34]</sup> .....	9
Schema 2-6: Schema des Polymerabbau-Zyklus (graue Linien) mit Inhibierungs- Möglichkeiten (blau gestrichelte Linien) in Anlehnung an ZWEIFEL. <sup>[11 S. 41]</sup> .....	11
Schema 2-7: Schema der Einteilung funktioneller Alterungsschutzmittel und Einordnung des Dissertationsthemas im Bereich der Antioxidantien (prim./sek. AO) .....	12
Schema 2-8: Delokalisierung und Konvertierung des sauerstoffzentrierten Radikals in das stabilere Hybrid Sauerstoff-Kohlenstoff zentrierte Radikal, umgezeichnet nach BORDWELL ET. AL. <sup>[40]</sup> .....	14
Schema 2-9: Bildung eines Phenoxy-Radikals am Beispiel Metilox mit möglichen Folgereaktionen als elementarer Bestandteil des Stabilisierungsmechanismus. <sup>[24 S. 18, 43 S. 705, 44 S. 136]</sup> .....	15
Schema 2-10: Mechanismus der Hydroperoxid-Zersetzung am Beispiel eines Thiodipropionats. <sup>[24 S. 19-20]</sup> .....	17
Schema 2-11: Mechanismen der Hydroperoxid-Zersetzung durch Thiodipropionatester nach AL-MALAIKA. <sup>[54]</sup> .....	18
Schema 2-12: Katalyse der Hydroperoxid-Zersetzung durch zum Schwefel-Atom benachbarten elektrophilen Carbonyl-Sauerstoff im Rahmen eines sechsgliedrigen Übergangszustandes mit nachfolgender Keto-Enol Tautomerie. ....	19
Schema 2-13: Syntheschema für AO-25, ausgehend von Metilox und Thiodiglykol nach ROSS ET. AL. <sup>[60]</sup> .....	20
Schema 2-14: Syntheschema von AO-24 nach STEGMANN ET. AL. <sup>[62]</sup> .....	22
Schema 2-15: Syntheschema von AO-26 nach TRITSCHLER ET. AL. <sup>[9]</sup> .....	22
Schema 2-16: Schematischer Mechanismus des Additiv-Verlustes durch Migration, Blooming und Verflüchtigung; umgezeichnet nach SCHEIRS. <sup>[43 S. 485]</sup> .....	24
Schema 2-17: Mechanistischer Zerfall von Photo-Initiatoren, unimolekular Typ I (oben), bimolekular Typ II (unten), in Anlehnung an DADASHI-SILAB ET. AL. <sup>[108]</sup> .....	31
Schema 2-18: Mechanismus der radikal induzierten Thiol-En Kopplung, umgezeichnet nach KADE ET. AL. <sup>[101]</sup> .....	32
Schema 2-19: Synthese der Vorstufe für das Kombinations-AO (oben) und Photo-initiierte Thiol-En Polyaddition mit anschließender Funktionalisierung mit Metiloxsäure (unten) nach BEER ET. AL. <sup>[114]</sup> .....	33
Schema 2-20: Synthese von <i>SAO</i> über Thiol-Acrylat basierte Michael-Additionsreaktion nach WANG ET. AL. <sup>[116]</sup> .....	34
Schema 2-21: Synthese von <i>OS-POSS</i> nach WANG ET. AL. <sup>[118]</sup> .....	35
Schema 3-1: Thiol-En Reaktion eines Allyl/Vinylderivats mit EtSH 2 .....	47
Schema 3-2: Umesterung des Thioethers der ersten Reaktionsstufe mit Metilox zum finalen intrasynergistischem AO. ....	48
Schema 3-3: Übersichtsschema zum systematischen Vorgehen der Arbeit. ....	51
Schema 4-1: Reaktion von Styrol mit $\beta$ -Mercaptoethanol (EtSH 2) unter Photokatalyse mit Irgacure® 819 3. ....	52

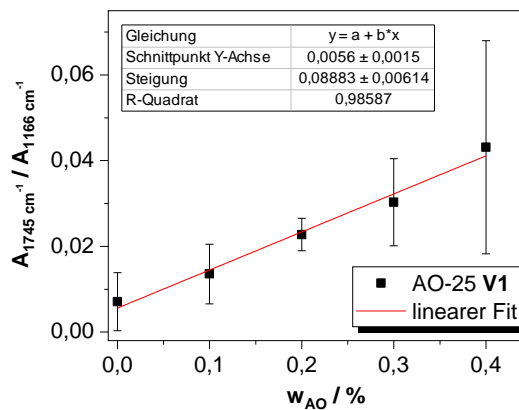
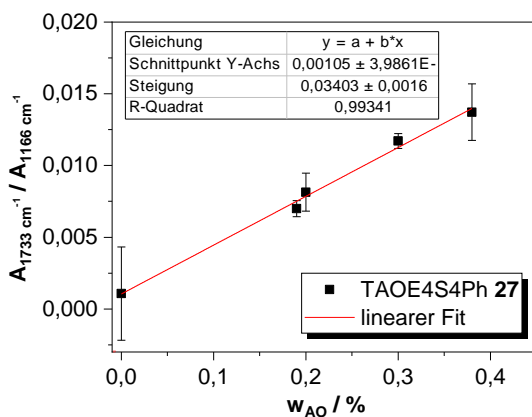
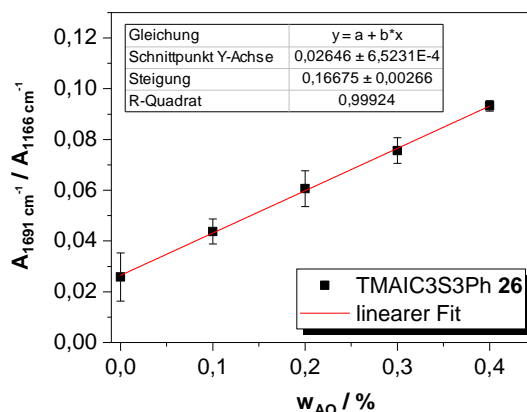
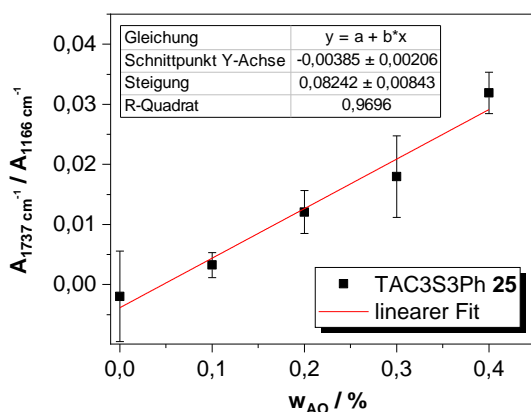
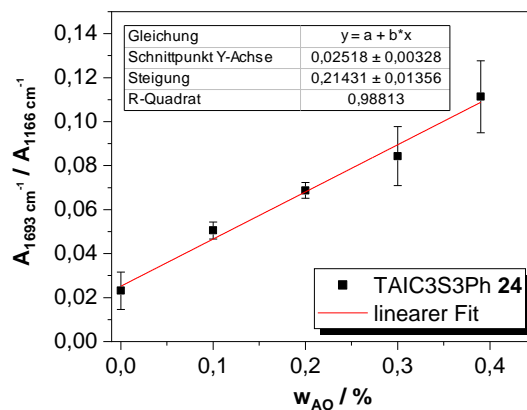
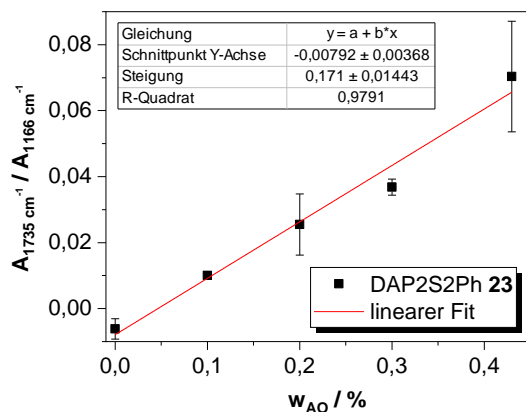
Schema 4-2: Syntheschema der photoinduzierten Thiol-En Reaktion mit verwendeten Allyl/Vinyl-Verbindungen mit Angabe der Ausbeuten nach Aufreinigung in Klammern.....	53
Schema 4-3: Reaktion von TAIC 11 mit Thioglycerin 18 unter Photokatalyse mit Irgacure® 819 3 zu TAIC3S6OH 19.....	56
Schema 4-4: Reaktionsschema zur Synthese der Thioether-Präkursoren mittels thermisch initiiertem Radikalstarter.....	58
Schema 4-5: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der Kombinations-AO 21-27 aus den Thioether-Präkursoren 4-10 durch Umesterung mit Metilox 20a. ....	63
Schema 4-6: Umesterung der Thioether-Präkursoren 4-10 zu den bifunktionellen Kombinations-AO 21-27 in Substanz unter Vakuum und n-Bu <sub>2</sub> SnO-Katalyse.....	64
Schema 4-7: Synthese-Versuch eines polymeren AO, ausgehend von 1,2-PB. ....	73
Schema 4-8: Syntheschema zum super-hochmolekularem Antioxidans TAIC3S6Ph 29. ....	77
Schema 4-9: Synthese-Route der sekundären AO-Derivate. ....	79
Schema 4-10: Verlauf der OIT (220 °C) für den Compound TAOE27-03 während der Alterung mit Bestimmung der Abbaurate für Stabilisator TAOE4S4Ph 27.....	90
Schema 4-11: Möglicher Mechanismus der Degradation der neuen Synthese-AO (links: Radikal-Inhibierung, rechts: Hydroperoxid-Zersetzung). <sup>[116]</sup> .....	126
Schema 4-12: Struktureller Aktivitätsunterschied zwischen $\alpha$ -H Atom und $\beta$ -H-Atom eines Thiodipropionats (links) und den neu entwickelten AO (rechts) nach 1. Autoxidation des Sulfids.....	127
Schema 4-13: Relevante Verschiebung benachbarter Methylen-Protonen durch Oxidation des Thioethers (rot).....	128
Schema 4-14: Mögliche Bindungsbrüche nach Oxidation des Sulfids unter Angabe der simulierten chemischen <sup>1</sup> H-NMR Protonenverschiebung.....	130
Schema 4-15: Substitution von Metilox 20a (links) gegen sein 3-Phenylpropionsäurechlorid-Derivat 21 (rechts).....	132
Schema 4-16: Mögliche peroxidolytische Hydroperoxid-Zersetzung durch Carbonyl-Sauerstoffatome des TAIC-Kerns.....	133

## 12. Anhang

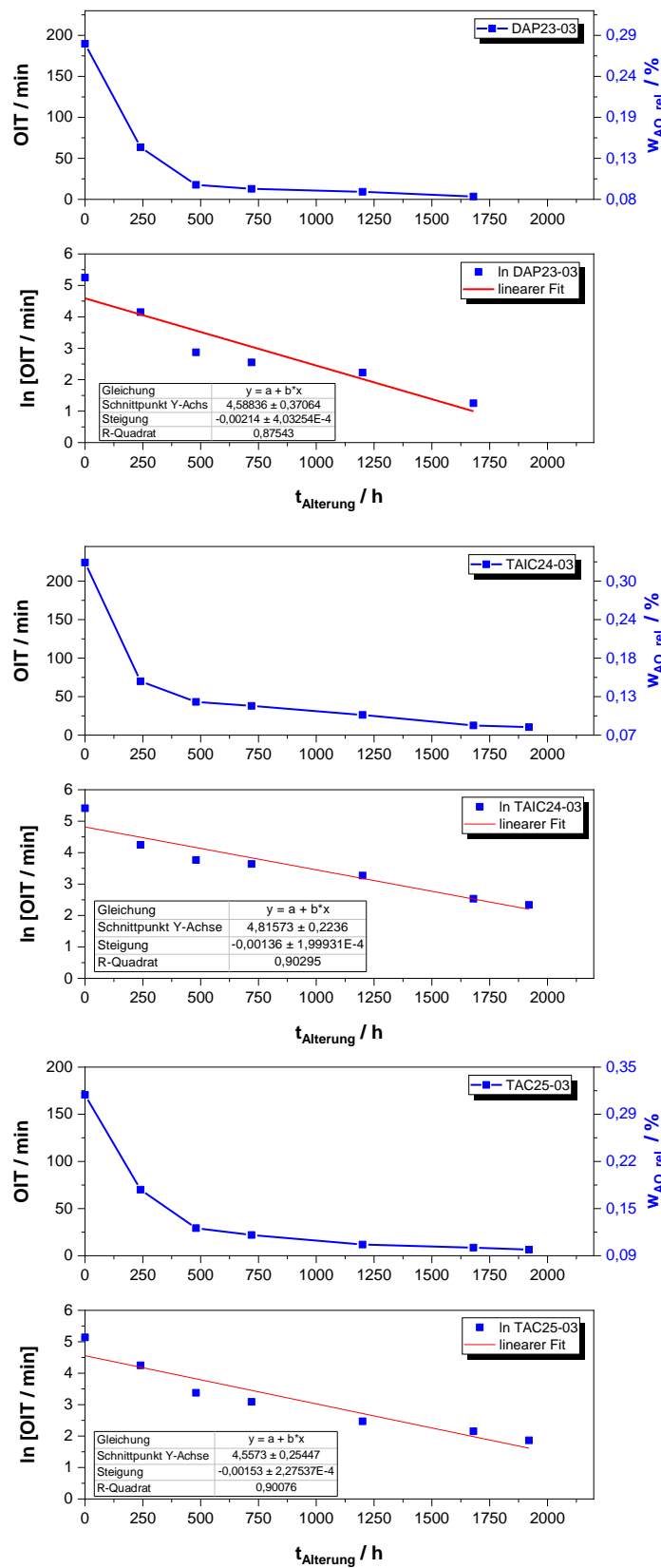
### 12.1. Kalibrierkurven von OIT und Stabilisatorkonzentration in PP



## 12.2. Kalibrierkurven des FTIR-Mapping von Konzentration und Adsorption

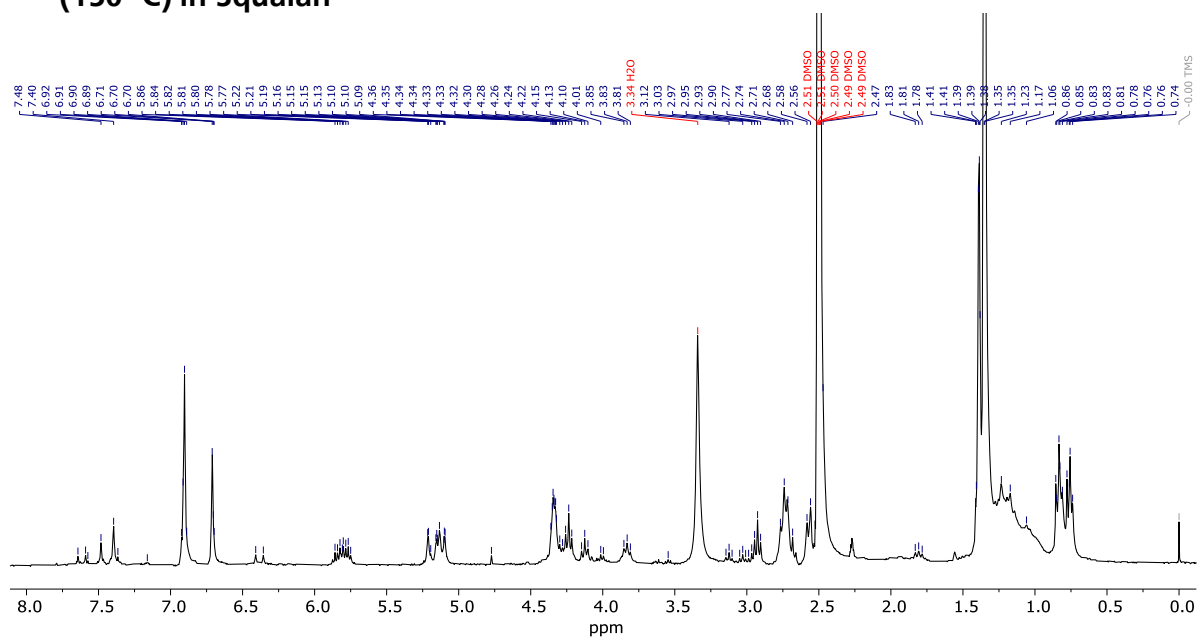


### 12.3. OIT- und Konzentrationsverlauf sowie Abbauraten während der Alterung (150 °C) in PP

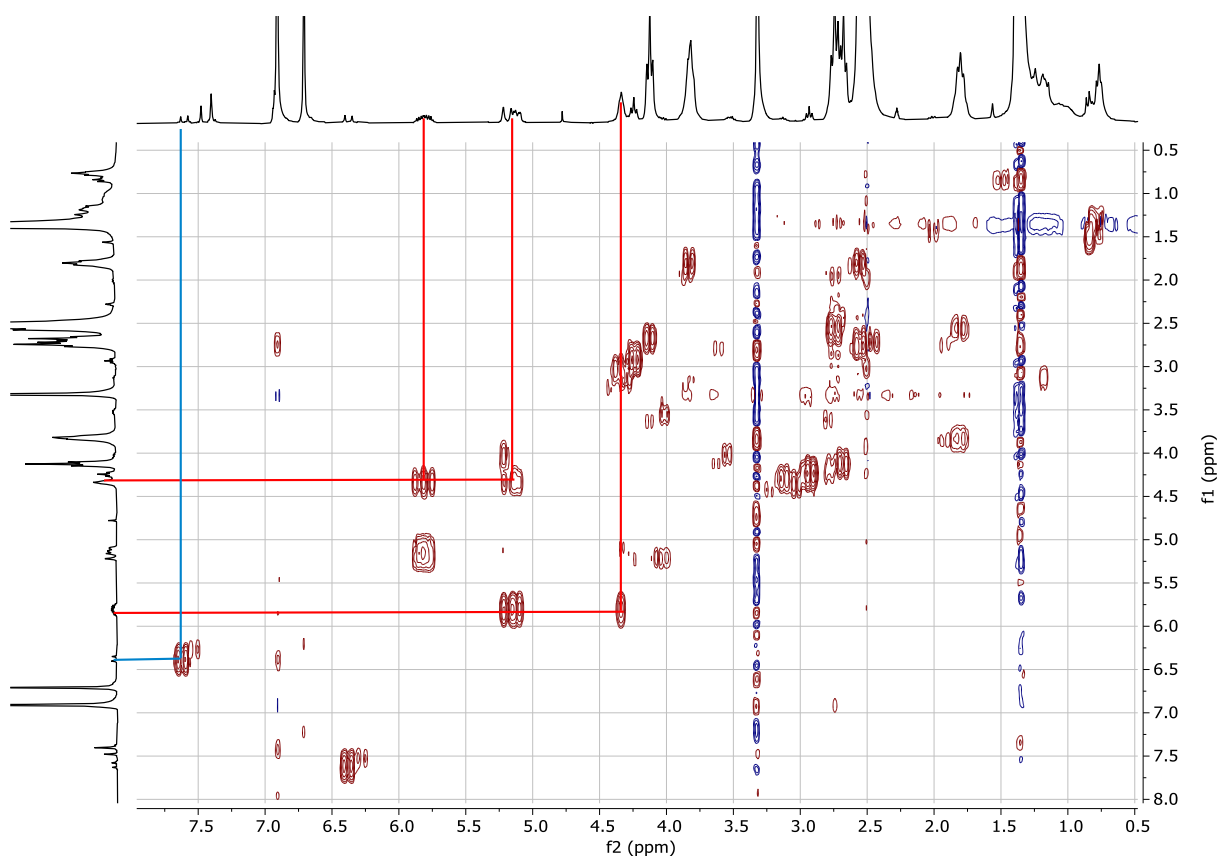





#### 12.4. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ ) von TAIC3S3Ph 24 nach 30 Tagen Alterung ( $150^\circ\text{C}$ ) in Squalan



#### 12.5. 2D-COSY-NMR-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ ) von TAIC3S3Ph 24 nach 30 Tagen Alterung ( $150^\circ\text{C}$ ) in Squalan





---

Datum: 04.08.2020


### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

---

Johannes Fischer

---



---

Datum: 04.08.2020

### **Erklärung der Übereinstimmung**

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

---

Johannes Fischer

---